

Keller Paulo Nicolini

**Produção de fertilizantes de liberação lenta a partir da torta de mamona (*Ricinus comunis*) e de uréia intercalada em caulins**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná para a obtenção do grau de Doutor em Química – Área de Concentração Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Co-Orientador: Dr. Etelvino Henrique Novotny

Curitiba

2009

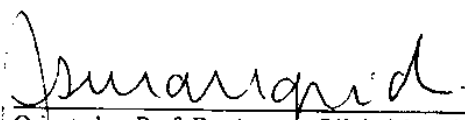
TERMO DE APROVAÇÃO

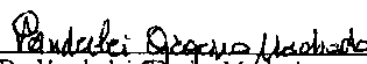
**PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA A PARTIR DA TORTA DE  
MAMONA (*RICINUS COMUNIS*) E DE URÉIA INTERCALADA EM CAULINS**

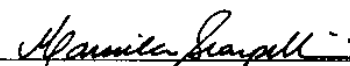
por

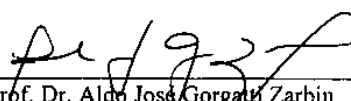
**KELLER PAULO NICOLINI**


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

  
Orientador: Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Vanderlei Gagero Machado  
Dep. de Química – FURB

  
Prof.ª Dr.ª Marciela Scarpellini  
Dep. de Química Inorgânica – UFRJ

  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 16 de setembro de 2009.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui.

A minha família pelo respeito e apoio.

Aos professores Dr. Antonio Salvio Mangrich, Dr. Fernando Wypych e ao Dr. Etelvino Henrique Novotny, pela orientação;

Ao professores Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora, Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, Dr. Flávio Massao Matsumoto, Dr. Vanderlei Gageiro Machado e a Dr<sup>a</sup>. Marciela Scarpellini por terem aceitado participar das bancas de qualificação e defesa;

Aos colegas do laboratório, professora Iara, Silvio, Solange, Jeniffer, Betânia, Jaqueline, Valentim, Estela, Fernanda, Alessandra, Rafael, Ana, Franciele, Ingrid, Mariana, Cristiane pelos momentos de convívio aprendido;

Aos colegas e professores do DQ/UFPR pela amizade;

Ao LAMIR por análises realizadas;

A EMBRAPA/FLORESTA – Colombo – PR e EMBRAPA/SOLOS Rio de Janeiro – RJ pelas análises realizadas.

## RESUMO

Este trabalho apresenta a produção e caracterização de materiais que possam ser utilizados como fertilizantes de liberação lenta, a partir da torta de mamona com sulfato de potássio e de uréia intercalada em caulins encapsulados em resinas biodegradáveis. A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas, sendo que na primeira etapa foi realizada a caracterização da torta de mamona e desenvolvimento de material para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de potássio, onde foi possível observar que a lixiviação do potássio a partir do material desenvolvido foi equivalente a 92 % em 290 horas. Na segunda etapa do trabalho desenvolveu-se material para ser usado como condicionador de solo a partir da carbonização da torta de mamona pura, e enriquecida com sulfato de potássio, onde foi possível observar que a lixiviação do potássio a partir da matriz parcialmente pirolisada foi de 88 % em 543 horas. Na terceira etapa deste trabalho foi feita funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada para o desenvolvimento de material para ser usado como condicionador orgânico de solo, onde foi observada formação de complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  no cátodo e no ânodo sugerindo que o fluxo de cargas elétricas faz com que ocorra transferência eletrônica dos íons ferro da solução para os eletrodos. Por fim, na última etapa deste trabalho foi produzido material para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio pela intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita e em haloisita e tratamento térmico da haloisita intercalada com uréia após ser lavada com álcool isopropílico. A proposta de intercalação da uréia em caulinita sugere reduzir ainda mais a liberação do nitrogênio da uréia a partir da proteção do fertilizante com resinas. Isso porque na tecnologia corrente a uréia, quando adicionada pura no solo, é rapidamente degradada pela ação da chuva, da umidade e dos micro-organismos presentes no solo.

Palavras chave:

Fertilizante de liberação lenta, caulinita, haloisita, torta de mamona, pirólise parcial, terra preta de índio da Amazônia.

## ABSTRACT

This work presents the production and characterization of materials that can be used as slow release fertilizers from the castor bean cake using potassium sulphate and urea intercalated in kaolins and encapsulated in biodegradable resins. The survey was developed in four steps. The first step was to characterize the castor bean and to development material that will be used as potassium slow release fertilizer, was observed that potassium leaching was of 92% in 290 hours. In the second step were developed materials as soil conditioner from castor bean partial pirolized with addiction of sulphate potassium. In this case the leaching was of 88% in 543 hours. In the third step of this work was done castor bean partial pirolized electrochemical functionalization to develop material that will be used as organic soil conditioner, which was evidence of complex  $\text{Fe}^{3+}$  in cathode and anode suggesting that the electrical charges flow occurring due iron ions transfer from solution to electrodes. Finally, the last step of this work was produced material to be used as slow release nitrogen fertilizer from mechanochemical intercalation of urea in kaolinite and halloysite followed of heat treatment of halloysite intercalated with urea after being washed with isopropyl alcohol. The proposal suggest that will be reduced the nitrogen from urea release protecting the new fertilizer using resins. This is because the current technology for urea, when added in pure soil, is very fast degraded by rain, humidity and micro-organisms from the soil.

### Keywords:

Slow release fertilizer, kaolinite, halloysite, castor bean, partial pyrolysis, indian Amazon black earth.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> Representação de um perfil de solo.....	13
<b>FIGURA 2.</b> Panorama geral dos recursos dos solos do mundo para a agricultura.....	17
<b>FIGURA 3.</b> Potencialidade agrícola do solo brasileiro.....	18
<b>FIGURA 4.</b> Esquema representativo do ciclo do carbono.....	19
<b>FIGURA 5.</b> Esquema representativo do ciclo do nitrogênio .....	20
<b>FIGURA 6.</b> Características estruturais e morfológicas da caulinita e da haloisita. ....	32
<b>FIGURA 7.</b> Etapas da caracterização do fertilizante AGT <sub>K</sub> . ....	38
<b>FIGURA 8.</b> Esquema da carbonização da torta de mamona .....	39
<b>FIGURA 9.</b> Esquema da caracterização do fertilizante pirolisado.....	40
<b>FIGURA 10.</b> Esquema do aparato experimental da oxidação eletroquímica da torta de mamona carbonizada.....	41
<b>FIGURA 11.</b> Funcionalização eletroquímica.....	42
<b>FIGURA 12.</b> Esquema das etapas de intercalação mecanoquímica e preparação da resina uréia-aldeído cinâmico. ....	43
<b>FIGURA 13.</b> Esquema das etapas de intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita .....	45
<b>FIGURA 14.</b> Esquema das etapas do tratamento térmico da haloisita intercalada com uréia. ....	45
<b>FIGURA 15.</b> Espectro de FTIR para a torta de mamona.....	49
<b>FIGURA 16.</b> Espectros de EPR da torta de mamona em 500 mT (A) e em 5 mT (B) .....	50
<b>FIGURA 17.</b> Espectros de EPR (A) em 500 mT e (B) em 5 mT: (A) T, (B) AGT 7:3:1 e (C) AGT <sub>K</sub> 7:3:1:1.....	53
<b>FIGURA 18.</b> Curvas de TGA/DTA de AGT <sub>K</sub> . ....	54
<b>FIGURA 19.</b> Curvas de TGA/DTA do K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	55
<b>FIGURA 20.</b> Liberação de K <sup>+</sup> através de fotometria de chama de AGTK a 25 °C de (●) AGT <sub>K</sub> + H <sub>2</sub> O, (▲) AGT <sub>K</sub> + ácido cítrico (aq) 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (■) AGT <sub>K</sub> + HCL (aq) 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	56
<b>FIGURA 21.</b> Espectros de FTIR normalizados para as amostras T <sub>C</sub> , AGT <sub>KC</sub> , AG <sub>C</sub> , AGT <sub>C</sub> e AG <sub>KC</sub> (A) E torta de mamona antes do processo de carbonização (B).....	59
<b>FIGURA 22.</b> Difrátogramas de Raios X do fertilizante e das amostras controle. ....	63
<b>FIGURA 23.</b> espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas.....	64
<b>FIGURA 24.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas após aplicação da segunda derivada da f(KM).....	64
<b>FIGURA 25.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas e não carbonizadas. ....	65
<b>FIGURA 26.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas e não carbonizadas após aplicação da segunda derivada da f(KM). ....	65
<b>FIGURA 27.</b> Espectros de EPR para as amostras carbonizadas, em (A) em 500 mT e (B) em 5 mT .....	67
<b>FIGURA 28.</b> Liberação de K <sup>+</sup> através de fotometria de chama de AGT <sub>KC</sub> A 25 °C de: AGT <sub>KC</sub> + H <sub>2</sub> O (■), AGT <sub>KC</sub> + ácido cítrico (aq) 0,1 mol L <sup>-1</sup> (●) e AGT <sub>KC</sub> + HCl (aq) 0,1 mol L <sup>-1</sup> (▲). ....	69
<b>FIGURA 29.</b> Espectros de FTIR normalizados para as amostras (A) funcionalizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e em (B) funcionalizadas com H <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	71
<b>FIGURA 30.</b> Espectros de EPR para as amostras (A) funcionalizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e em (B) funcionalizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	73
<b>FIGURA 31.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	75
<b>FIGURA 32.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> após aplicação da segunda derivada da f(KM).....	75
<b>FIGURA 33.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	76
<b>FIGURA 34.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> após aplicação da segunda derivada da f(KM). ....	76
<b>FIGURA 35.</b> Espectros de FTIR normalizados para as amostras (A) funcionalizadas com HNO <sub>3</sub> /Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e em (B) funcionalizadas com HNO <sub>3</sub> .....	78
<b>FIGURA 36.</b> Espectros de EPR para as amostras (A) funcionalizadas com HNO <sub>3</sub> /Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> em (B) FUNCIONALIZADAS COM HNO <sub>3</sub> . ....	80
<b>FIGURA 37.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com HNO <sub>3</sub> /Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	81

<b>FIGURA 38.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ após aplicação da segunda derivada da $f(\text{KM})$ .	82
<b>FIGURA 39.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com $\text{HNO}_3$ .	82
<b>FIGURA 40.</b> Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com $\text{HNO}_3$ após aplicação da segunda derivada da $f(\text{KM})$ .	83
<b>FIGURA 41.</b> Espectros normalizados de FTIR dos fertilizantes de caulinita intercalada com uréia 20 % (CU20) “revestidos” com (A) resina uréia-aldeído cinâmico e (B) resina uréia-formaldeído.	86
<b>FIGURA 42.</b> (A) ESPECTROS DE DRUV-VIS NORMALIZADOS PARA AS AMOSTRAS REVESTIDAS COM A RESINA URÉIA-ALDEÍDO CINÂMICO E (B) ESPECTROS APÓS APLICAÇÃO DA SEGUNDA DERIVADA DA $F(\text{KM})$ .	88
<b>FIGURA 43.</b> (A) Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras revestidas com a resina uréia-formaldeído e (B) espectros após aplicação da segunda derivada da $f(\text{KM})$ .	89
<b>FIGURA 44.</b> Difrátogramas de raios X dos fertilizantes de liberação lenta de caulinita intercalada com uréia (A) revestido com resina uréia-aldeído cinâmico e (B) revestido com resina uréia-formaldeído. Silício como padrão interno indicado por *.	91
<b>FIGURA 45.</b> Modelo proposto para a intercalação da uréia em caulinita.	92
<b>FIGURA 46.</b> Espectros de EPR dos fertilizantes de liberação lenta de caulinita intercalada com uréia (A) revestido com resina uréia-aldeído cinâmico e (B) revestido com resina uréia-formaldeído.	93
<b>FIGURA 47.</b> Difrátograma de raio X das amostras de uréia (U), haloisita (H), haloisita intercalada com uréia (HU%), e após lavagem com álcool isopropílico (HUL%)	96
<b>FIGURA 48.</b> Curvas de análise térmica – TGA/DTA, em (A) H e em (B) HUL20.	97
<b>FIGURA 49.</b> Difrátograma de raios X das amostras de uréia (U), haloisita (H) e HUL20 aquecida de 80 °C a 200 °C (HUL °C).	99
<b>FIGURA 50.</b> (A) Espectros de FTIR da uréia, haloisita, haloisita intercalada com uréia (HU%) e haloisita intercalada com uréia, lavada com álcool isopropílico; (B) espectro de FTIR da haloisita a 25 °C e HUL20 SEGUIDA DE AQUECIMENTO TÉRMICO.	100
<b>FIGURA 51.</b> Espectros de DRUV-VIS da uréia (U), haloisita (H), haloisita intercalada com uréia (HU%) e haloisita intercalada com uréia, lavada com álcool isopropílico (HUL%).	103
<b>FIGURA 52.</b> Espectros EPR obtidos em um campo magnético de 500 mT, para as amostras de haloisita e haloisita intercaladas com uréia, lavada com álcool isopropílico (A) e aquecido de 80 a 200 °C (B).	105

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Atribuição das principais bandas de absorção descritas por ftir da amostra de torta de mamona.....	49
<b>TABELA 2:</b> Parâmetros de EPR para a T, AG, AGT, AGT <sub>K</sub> E AG <sub>K</sub> .....	553
<b>TABELA 3:</b> Atribuição das principais bandas de absorção descritas por FTIR para a torta de mamona (T <sub>C</sub> ), o fertilizante (AGT <sub>KC</sub> (7:3:1:1)) e os controles AGT <sub>C</sub> (7:3:1), AGT <sub>KC</sub> (7:3:1:1) e AG <sub>KC</sub> (7:3:1) .....	58
<b>TABELA 4:</b> Concentrações de diferentes elementos (expressa na forma de óxidos) obtidos a partir das amostras de torta de mamona, do fertilizante e das amostras controle determinados por espectrometria de XRF .....	61
<b>TABELA 5:</b> Parâmetros de EPR obtidos do estudo das amostras .....	66
<b>TABELA 6:</b> Parâmetros de EPR obtidos para as amostras funcionalizadas na presença do íon Fe <sup>3+</sup> a partir das soluções de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e HNO <sub>3</sub> /Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	79
<b>TABELA 7:</b> Parâmetros de EPR obtido do estudo da resina uréia-aldeído cinâmico em caulinita intercalada com uréia e de uréia, caulinita e caulinita intercalada com uréia.....	94
<b>TABELA 8:</b> Parâmetros de EPR para a haloisita a 25 °C (H), haloisita intercalada com 20 % de uréia lavada com álcool isopropílico a 25 °C (HUL20) E HUL20 (haloisita intercalada com 20 % de uréia lavada com álcool isopropílico a 25 °C) seguida de aquecimento térmico.....	10107



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AG: amido e glicerol  
 AG<sub>C</sub>: amido e glicerol carbonizados  
 AG<sub>K</sub>: amido, glicerol e sulfato de potássio  
 AG<sub>KC</sub>: amido, glicerol e sulfato de potássio carbonizados  
 AGT: amido, glicerol e torta de mamona  
 AGT<sub>C</sub>: amido, glicerol e torta de mamona carbonizados  
 AGT<sub>K</sub>: amido, glicerol, torta de mamona e sulfato de potássio  
 AGT<sub>KC</sub>: amido, glicerol, torta de mamona e sulfato de potássio carbonizados  
 AH: ácido húmico  
 C: caulinita  
 CU: caulinita + uréia  
 CU20: caulinita intercalada com 20 % de uréia  
 CUCIN: caulinita + uréia + cinamaldeído  
 CUFOR: caulinita + uréia + formaldeído  
 DDP: diferença de potencial  
 DTA: análise termogravimétrica diferencial  
 E: horizontes eluviais  
 EPR: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica  
 FAO: Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação, do inglês: Food and Agriculture Organization  
 FLLCU: fertilizante de liberação lenta de caulinita e uréia  
 FTIR: espectroscopia eletrônica na região do infravermelho com transformada de Fourier  
 H: haloisita  
 HU/ HU%: haloisita + uréia  
 HU20: haloisita intercalada com 20 % de uréia  
 HUL/HUL%: haloisita + uréia lavada com álcool isopropílico  
 HULT: haloisita + uréia lavada com álcool isopropílico tratada termicamente  
 HUT: haloisita intercalada com uréia tratada termicamente (entre 80 °C e 200 °C)  
 Lodo: suspensão no meio reacional  
 MOS: matéria orgânica do solo  
 O (O<sub>1</sub> e O<sub>2</sub>), A (A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>), B e C: horizontes ou perfis do solo  
 R: rocha consolidada  
 SH: substâncias húmicas  
 T<sub>C</sub>: torta de mamona carbonizada  
 T<sub>C200M</sub>: torta de mamona carbonizada e moída até granulometria de 200 mesh  
 TGA: termogravimetria  
 U: uréia  
 UNESCO: Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura, do inglês: United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
1.1 Formação e constituição dos solos .....	10
1.2 Nutrientes no solo e aspectos gerais na agricultura .....	15
1.3 Fertilizantes .....	24
1.3.1 Fertilizantes de liberação lenta .....	25
1.3.2 Fertilizantes produzidos a partir de biomassa residual.....	26
1.3.3 Pirólise em baixas temperaturas e o desenvolvimento de fertilizantes .....	28
1.4 Intercalação mecanoquímica em argilominerais: fertilizante de liberação lenta de nitrogênio de primeira classe. ....	30
1.5 Objetivos.....	34
1.5.1 Objetivo geral .....	34
1.5.2 Objetivos específicos .....	34
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	35
2.1 Materiais .....	35
2.2 Métodos.....	35
2.2.1 Caracterização da torta de mamona e desenvolvimento de material com vistas à utilização como fertilizante de liberação lenta de potássio. ....	36
2.2.2 Desenvolvimento de material com vistas a ser utilizado como condicionadores de solo baseados na pirólise a baixas temperaturas da torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio .....	38
2.2.3 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona pirolisada para o desenvolvimento de condicionadores de solo com capacidade de troca iônica e retenção de água. ....	40
2.2.4 Produção de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita e haloisita e recobrimento da caulinita em resina uréia-formaldeído e uréia-aldeído cinâmico .....	42
2.2.4.1 Intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita.....	43
2.2.4.2 Intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita.....	44
2.3 Caracterizações físicas .....	46
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	48
3.1 Caracterização da torta de mamona e desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta de potássio .....	48
3.1.1 Caracterização da torta de mamona.....	48
3.1.2 Desenvolvimento de material com vistas a ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de potássio utilizando torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio.....	52
3.2 Desenvolvimento de condicionadores de solo a partir da pirólise em baixas temperaturas da torta de mamona e do fertilizante de liberação lenta de potássio.....	57
3.3 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona após pirólise a baixas temperaturas para o desenvolvimento de condicionadores de solo .....	70
3.3.1 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada utilizando ácido sulfúrico e sulfato férrico .....	70
3.3.2 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada utilizando ácido nítrico e nitrato férrico.....	77
3.4 Desenvolvimento de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta a partir de reações de intercalação mecanoquímica entre caulinita/uréia e haloisita/uréia.....	84
3.4.1 Intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita.....	84
3.4.1.1 Desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em caulinita, revestidos com resina uréia-aldeído cinâmico e resina uréia-formaldeído .....	84
3.4.2 Intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita.....	95
3.4.2.1 Desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em haloisita seguida de tratamento térmico .....	95
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	108
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
ANEXO I.....	121
ANEXO II – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	122
ARTIGOS PUBLICADOS .....	124

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 FORMAÇÃO E CONSTITUIÇÃO DOS SOLOS

Desde o seu início a superfície da Terra tem sido alterada continuamente através da ação de diversos processos naturais (LONG, 2008). As rochas da litosfera, se expostas à atmosfera, sofrem a ação direta do calor do sol, da umidade das chuvas e do crescimento de organismos, dando início a processos dos quais decorrem inúmeras modificações no aspecto físico e na composição química dos minerais. A esses processos dá-se o nome de *intemperismo ou meteorização*, resultando no solo (BLOH, 2008).

Processos envolvidos no intemperismo, agindo mais no sentido de alterar o tamanho e a morfologia dos minerais, são denominados de *intemperismo físico ou desintegração*. Se nesse processo ocorrer a modificação da composição química dos materiais ele passa a ser denominado de *intemperismo químico*.

De acordo com Malavolta (2006), no processo de intemperismo físico condições de temperatura e pressões elevadas fazem com que as rochas expostas ao ambiente tornem-se instáveis. Isso provoca o aparecimento de inúmeras rachaduras que abrem caminho para o intemperismo químico e bioquímico, através da água e organismos que penetram por essas fendas. O intemperismo químico é provocado principalmente pela dissolução de gás carbônico, oxigênio e algumas substâncias orgânicas provenientes tanto do ar como da respiração de organismos na água. Isso auxilia na decomposição dos minerais que se processam com reações químicas produtoras de outros compostos novos denominados

minerais secundários. Esses são de menor densidade que os minerais primários das rochas, destacando-se os argilominerais.

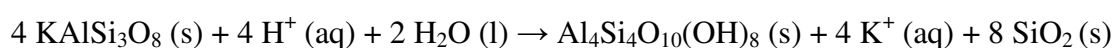
As reações químicas provocam, na maior parte dos minerais, transformações que desagregam o arranjo original dos cristais e, em consequência, lixiviam alguns dos elementos químicos que estavam retidos na sua estrutura inicial. As reações químicas mais importantes são:

a) *Hidrólise* – ação da água nas estruturas dos cristais;

b) *Oxidação e redução* – desagregação de minerais que possuem espécies químicas facilmente atingíveis a reações redox;

c) *Solubilização* – dissolução completa.

Uma reação química típica de intemperismo formando um argilomineral é a da transformação, por hidrólise ácida, de feldspato, um mineral do estágio primitivo da Terra, na caulinita, mineral de estágio avançado de intemperismo (Equação 1) (BLOH, 2008; LONG, 2008). Este é um comportamento próprio de solos tropicais e subtropicais, como é o caso de grande extensão dos solos brasileiros.

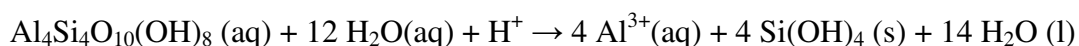


Feldspato

Caulinita

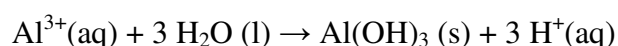
(Equação 1)

Depósitos de caulinita de pureza relativamente alta podem ser encontrados, como os da Serra do Capim no Estado do Pará, estudados pelo nosso grupo no DQ/UFPR (FUKAMACHI et al., 2007b; LOMBARDI et al., 2006; LOMBARDI et al., 2002; SCHREINER et al., 2002). Ainda pelo efeito do intemperismo, as rochas passam por hidrólise, com formação de íons  $\text{Al}^{3+}$  hidratados como representado na Equação 2:



(Equação 2)

Como o íon  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ , somente hidratado, é muito instável, ocorre a reação de hidrólise formando hidróxido de alumínio (Equação 3), também muito comum em solos do Brasil.



(Equação 3)

As presenças de caulinita, contendo impurezas de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , têm dado aos solos brasileiros comportamento especial com relação à degradação de herbicidas, como os do grupo das s-triazinas (MANGRICH et al., 2005). Os fatores de formação do solo, que contribuem para o intemperismo, são tempo, clima, organismos vivos, material original inorgânico, matéria orgânica, processos de erosão hídrica e eólica e topografia.

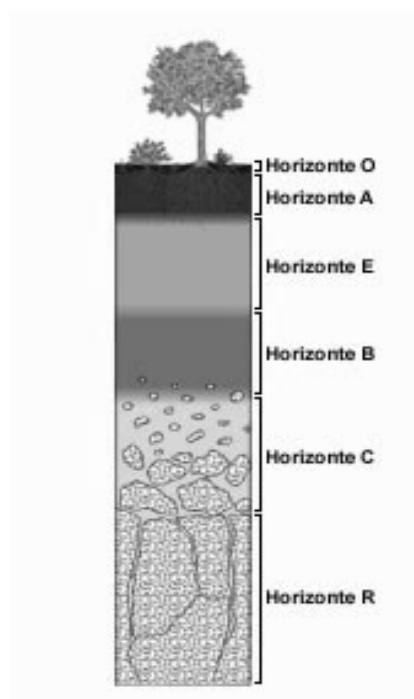
Relacionada à composição do solo observa-se que a presença de matéria orgânica do solo (MOS) proporciona a sustentação dos diferentes sistemas agrícolas, do ciclo global do carbono, evita a lixiviação de espécies químicas causadoras de poluição da água, e possui a característica de evitar outros danos ao solo como compactação e erosão (NOVOTNY et al., 1999).

A MOS é o maior reservatório superficial de carbono correspondendo entre 3 e 4 vezes a quantidade de carbono na biomassa terrestre (JERMANN, 2008). De acordo com Moreira et al. (2006) diversos tipos de substratos orgânicos estão presentes no solo. Os teores de MOS podem variar de menos que 1% (desertos) até mais de 90% (turfas e pântanos). A MOS é formada por resíduos de plantas, animais e microrganismos. A MOS passa a ser classificada como substância húmica (SH) após passar por transformações,

durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (ROSA, et al, 2000).

Os argilominerais, resultantes do intemperismo, têm efeito acentuado nas propriedades físicas e químicas do solo. Em geral, não existem de forma isolada, estando unidos a colóides húmicos e a precipitados de óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (LOMBARDI et al. 2006). Outro fator que contribui para a fertilidade do solo é o carbono pirogênico, típico de carvão vegetal, o qual é resistente à oxidação térmica, química e fotoquímica. Sua contribuição na fertilidade do solo é atribuída às transformações químicas e bioquímicas dos resíduos carbonizados que resultam em um material de origem natural contendo diferentes níveis de unidades poliaromáticas. A degradação do carbono pirogênico é lenta, incorporando carbono ao solo, sendo um importante mecanismo de seqüestro do carbono atmosférico (NOVOTNY et al., 2007).

Da maneira como o solo é formado, com ação predominante de micro-organismos próximos à superfície, ocorre uma diferenciação no sentido vertical, formando-se camadas distintas, denominadas horizontes, os quais podem ser observados na Figura 1.



**Figura 1.** Representação de um perfil de solo (adaptado de Press e Siever, 1998)

De acordo com Raij (1991) e Reichardt (2004) um “corte” de solo expõe os perfis verticais do solo onde frequentemente notam-se camadas denominadas horizontes. Um perfil de solo generalizado, e um tanto simplificado, tem quatro divisões principais, além do R (Rocha consolidada) e do E (Horizontes eluviais), são eles: Horizontes O, A, B e C. O horizonte A tem duas subdivisões ( $A_1$  e  $A_2$ ). Alinhados em ordem descendente a partir da superfície do solo, os horizontes e suas características mais proeminentes são como se segue:

**O** - Primordialmente depósitos de matéria orgânica morta. A maioria dos organismos do solo habita esta camada (conhecida genericamente como serrapilheira, pode também se dividir em  $O_1$  e  $O_2$ , a primeira é constituída por restos vegetais recém-caídos, a segunda tem um aspecto esponjoso, semidecomposto, e geralmente está associada a uma malha de raízes);

**$A_1$**  - Uma camada rica em húmus, que consiste em material orgânico parcialmente decomposto misturado com solo mineral;

**$A_2$**  - Uma região de intensa lixiviação de minerais do solo. Devido aos minerais serem dissolvidos pela água (mobilizados) nesta camada, as raízes das plantas estão concentradas;

**E** - Horizontes eluviais encontram-se, geralmente, sob o horizonte A; apresentam, devido à migração das partículas finas, uma concentração relativa de constituintes maiores, como os siltes e as areias; apresentado cores mais claras do que a dos horizontes subjacentes. Sua estrutura é geralmente fragmentar, pouco evoluída e seu pH é normalmente ácido, por ser destituído das bases;

**B** - Uma região de pouco material orgânico cuja composição química assemelha-se àquela da rocha subjacente. Minerais de argila e óxidos de alumínio e ferro são lixiviados para fora do horizonte  $A_2$ , acima, e são eventualmente depositados neste perfil;

**C** – Encontra-se neste perfil, principalmente material levemente modificado semelhante à rocha matriz. Carbonatos de cálcio e magnésio acumulam-se nesta camada, especialmente em regiões secas, algumas vezes formando camadas duras e impermeáveis;

**R** – Encontram-se neste perfil rochas consolidadas ou não alteradas que deram origem ao solo. Podem ser a rocha-mãe local ou camada de material fragmentário rochoso.

Os horizontes de solo demonstram a crescente influência do clima e dos fatores bióticos com o aumento da profundidade. O movimento dos elementos minerais para cima e para baixo através do perfil do solo é crítico para a formação do solo (MALAVOLTA, 2006).

De acordo com Reichardt (2004) os tipos de solo podem ser descritos como *argilosos* se possuem consistência fina e impermeável à água. Um dos principais tipos de solo argiloso é a terra roxa, encontrada principalmente nos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina. Este tipo de solo é bom para a prática da agricultura. Os *solos arenosos* possuem consistência granulosa como a areia, estando muito presente na região nordeste do Brasil, sendo permeáveis à água. O *solo humoso*, está presente em territórios com grande concentração de material orgânico em decomposição. É muito utilizado para a prática da agricultura, pois é extremamente fértil, rico em nutrientes para as plantas. Já os solos calcáreos, são solos formados por partículas de rochas, sendo um solo seco inadequado para a agricultura, o qual é muito comum em regiões de deserto.

## **1.2 NUTRIENTES NO SOLO E ASPECTOS GERAIS NA AGRICULTURA**

Os vegetais desenvolvem-se absorvendo água e nutrientes que são subdivididos em macro e micronutrientes. Os macronutrientes N, P, K, Ca, Mg e S são elementos essenciais para o crescimento e o desenvolvimento das plantas sendo assim denominados não por serem os mais importantes, mas por serem absorvidos em maiores quantidades. Já os



micronutrientes Zn, Cu, Mn, Fe, B, Mo e Cl também são elementos essenciais, porém absorvidos em quantidades muito baixas. Sua falta não permite que o vegetal complete de modo pleno o seu ciclo vital. Ainda são considerados essenciais o C, O e o H, compondo os 16 elementos essenciais (REICHARDT, 2004).

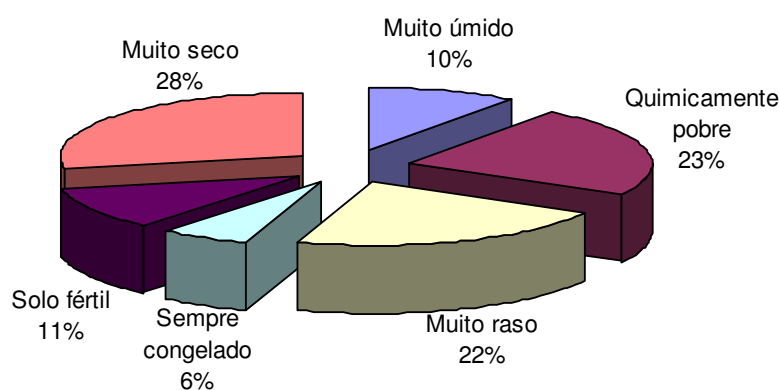
Os nutrientes são elementos químicos a partir dos quais a matéria viva é formada, podendo ser obtidos do solo, da água e da atmosfera. Esses elementos são absorvidos pela planta através da raiz, sendo então transportados através da mesma e incorporados em seus tecidos. Quando a planta ou parte dela morre, é iniciada a decomposição do material orgânico e os nutrientes retornam ao solo, onde se tornam novamente disponíveis. Esse processo é chamado de ciclagem de nutrientes (GOLLEY et al., 1978).

Segundo Switzer e Nelson (1972), a ciclagem de nutrientes nos ecossistemas florestais pode ser caracterizada de três formas: ciclo geoquímico, bioquímico e biogeoquímico. O ciclo geoquímico envolve a transferência de elementos químicos para dentro e para fora do ecossistema. O ciclo bioquímico envolve o transporte de nutrientes armazenados em tecidos velhos para tecidos novos da planta, sendo de grande importância para a manutenção de nutrientes de maior mobilidade dentro da planta, como N, P, K e Mg, enquanto que o ciclo biogeoquímico caracteriza-se pelas trocas químicas entre o solo e a planta, envolvendo absorção e distribuição de nutrientes na planta e lixiviação. Para Jordan (1985), a ciclagem de nutrientes é o movimento das espécies inorgânicas essenciais para a vida, sendo o ciclo biogeoquímico utilizado para descrever o ciclo global, incluindo reservatórios situados na atmosfera, no oceano e na crosta terrestre.

Os ciclos biogeoquímicos integram os diferentes ciclos globais de transferência de elementos químicos e essenciais que ocorrem na biosfera, sendo que alguns desses elementos têm como reservatório a atmosfera e os oceanos, e outros a crosta terrestre (ODUM, 1986).

Uma atenção especial tem sido dada às propriedades químicas de camadas de húmus e horizontes minerais orgânicos de solos florestais, onde a matéria orgânica acumulada é mineralizada e humificada. A capacidade tampão desses horizontes determina, muitas vezes, a ciclagem de nutrientes de todo o sistema. O movimento de água, a maior atividade de micro-organismos e a ampla distribuição de raízes no solo entre os horizontes superiores e húmus fazem com que esses se tornem compartimentos importantes para a ciclagem, onde os nutrientes se encontram em fluxos mais intensos que em outros compartimentos (BREYMEYER et al.1997).

Ainda, de acordo com Lepsch (2002), os nutrientes apresentam um ciclo dinâmico, que são processos naturais que por diversos meios reciclam vários elementos em diferentes formas químicas do meio ambiente para os organismos, e depois, fazem o processo contrário, ou seja, trazem esses elementos dos organismos para o meio ambiente. Desta forma, a água, o carbono e o nitrogênio, entre outros elementos, percorrem esses ciclos, unindo todos os componentes vivos e não-vivos da Terra. Segundo a FAO verifica-se que há aptidão dos solos do planeta à agricultura, o que pode ser observado na Figura 2. A maioria dos solos quimicamente pobres pode vir a ser produtiva com o uso adequado de corretivos e fertilizantes (LEPSCH, 2002).



**Figura 2.** Panorama geral dos recursos dos solos do mundo para a agricultura.  
**Fonte:** LEPSCH, 2002.

De acordo com informações divulgadas pela FAO/UNESCO, em torno de 12% dos solos da Terra estão sendo cultivados, o que representa um total de, aproximadamente, 16 bilhões de hectares.

Para o Brasil, o que pode ser observado é que das áreas com potencialidade agrícola, aproximadamente 44 % apresenta boas condições para o plantio, o que pode ser observado na Figura 3.

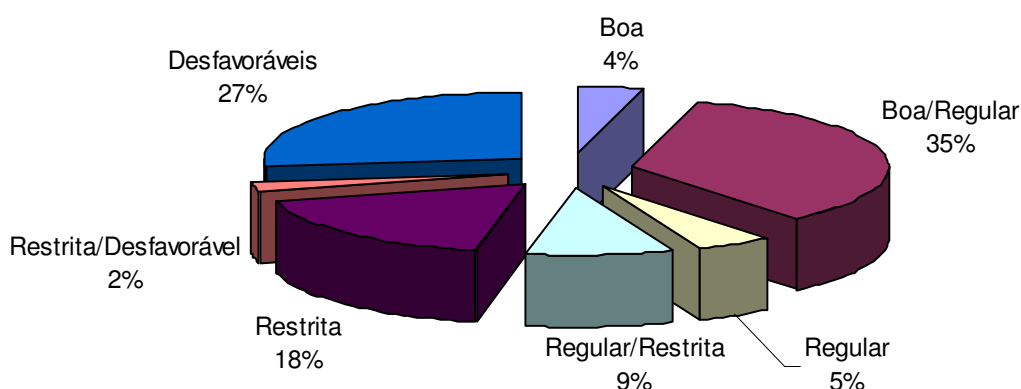


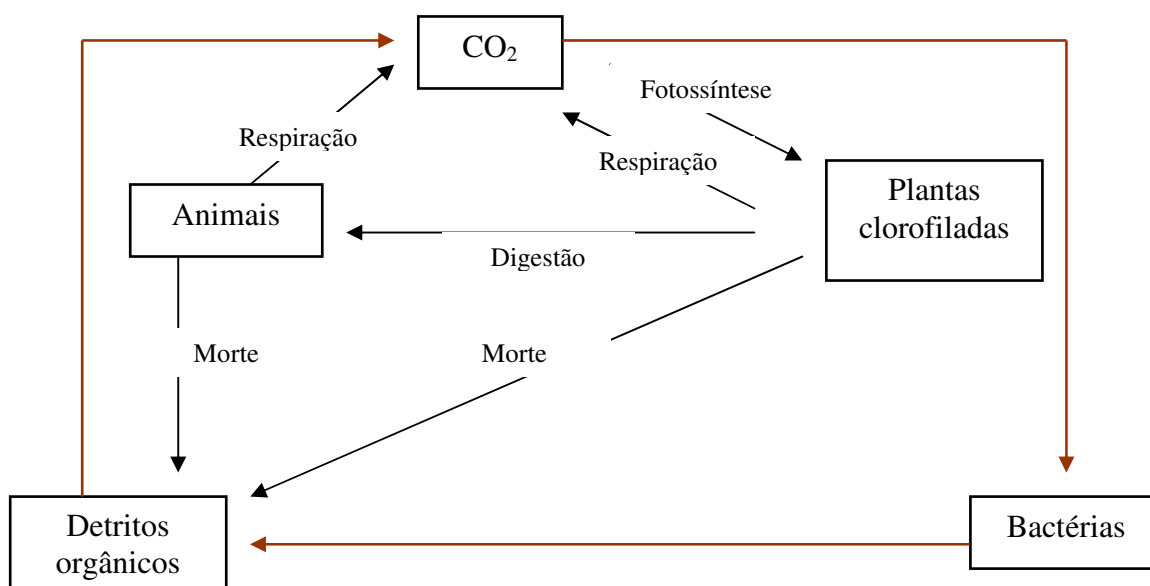
Figura 3. **Potencialidade agrícola do solo brasileiro.**

**Fonte:** IBGE, 2001 (<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria>).

É de grande interesse para o estudo da ciclagem dos nutrientes falar sobre alguns ciclos.

#### **a) Ciclo do carbono**

O carbono, que faz parte dos gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e carbônico ( $\text{CO}_2$ ), é o elemento “mestre” nos ciclos globais chamados ciclos biogeoquímicos. O ciclo global de carbono é composto de vários ciclos simples. A Figura 4 descreve o ciclo do carbono e sua contribuição nos processos químicos e biológicos.



**Figura 4.** Esquema representativo do ciclo do carbono (adaptado de Odum, 1986).

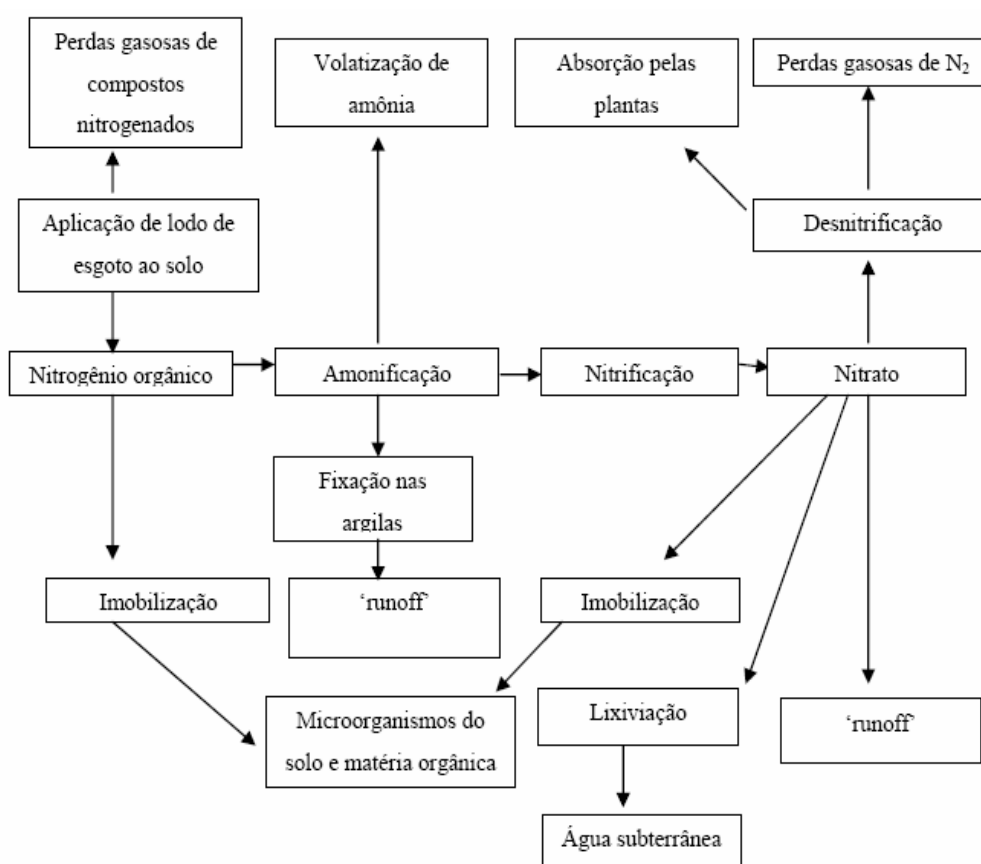
O ciclo simples mais importante é denominado fotossíntese e depende intimamente da presença de plantas, animais e bactérias. As plantas, sejam na terra ou nos oceanos, absorvem gás carbônico e usando água e luz do sol convertem o gás carbônico de biomassa ou matéria orgânica, liberando o gás O<sub>2</sub>. Este processo é conhecido como fotossíntese porque usa luz para sintetizar biomassa. Se somente a fotossíntese ocorresse, não teríamos mais CO<sub>2</sub> na atmosfera (ODUM, 1986; REICHARDT e TIMM, 2004).

O ciclo do carbono não é restrito somente às plantas e à atmosfera. Os oceanos contêm aproximadamente 50 vezes mais carbono que a atmosfera predominando carbono inorgânico dissolvido, na forma de carbonatos. Todavia, o sequestro de carbono pelos oceanos é limitado devido à solubilidade do CO<sub>2</sub> na água do mar e à baixa taxa de mistura entre as águas marinhas superficiais e profundas (WATSON et al., 2000).

As florestas desempenham, por meio da assimilação, estocagem e emissão, um importante papel no ciclo do carbono. O estabelecimento e manejo de florestas boreais, temperadas, tropicais e de sistemas agroflorestais poderiam, potencialmente, aumentar o sequestro e estocagem de carbono da biosfera (DIXON et al., 1993).

## b) Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial para o crescimento das plantas, sendo exigido em grandes quantidades em comparação aos demais macronutrientes (K, Ca, Mg, P e S) (MALAVOLTA, 2006). A Figura 5 apresenta uma representação esquemática do ciclo do nitrogênio.

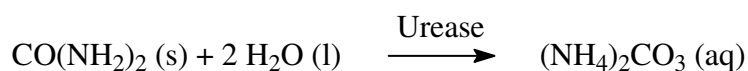


**Figura 5.** Esquema representativo do ciclo do nitrogênio (adaptado de Reichardt e Timm, 2003).

No entanto, apesar da sua grande importância na nutrição dos vegetais, o nitrogênio não é encontrado na forma disponível e em quantidades suficientes para o adequado suprimento da maioria das plantas cultivadas. São praticamente inexpressivas as quantidades encontradas em rochas e minerais devido às solubilidade e instabilidade químicas dos compostos nitrogenados minerais (MALAVOLTA, 1979). A atmosfera, que

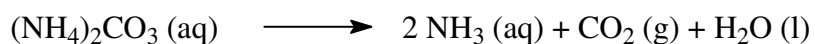
apresenta cerca de 78% de nitrogênio gasoso em volume, é uma reserva inesgotável do nutriente e de onde provém a maior parte do nitrogênio utilizado na agricultura e fixado através de processos industriais, como a síntese da amônia, ou processos biológicos como a fixação de nitrogênio por micro-organismos associativos e de vida livre (MOREIRA, 2002).

Desta maneira, o nitrogênio assimilado pelos vegetais pode, em parte, perder-se tanto pelas raízes como pela parte aérea, principalmente na forma de amônia. A compreensão dos mecanismos envolvidos na perda de nitrogênio da uréia, utilizada como fertilizante na agricultura, por volatilização de amônia, requer o conhecimento do comportamento dessa fonte de nitrogênio no solo (COUTINHO et al., 1993). Microrganismos do solo, pela ação da urease, transformam a uréia rapidamente em carbonato de amônio conforme a Equação 4.



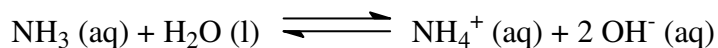
(Equação 4)

O carbonato de amônio, sendo instável, se decompõe de acordo com a Equação 5:



(Equação 5)

A amônia formada poderá ter os seguintes destinos: a) perder-se por volatilização, especialmente em aplicações superficiais em cobertura e b) reagir com a água através da reação mostrada na Equação 6:



(Equação 6)

Por sua vez, o íon amônio formado poderá: a) ser fixado pelo solo; b) ser adsorvido ao complexo de troca, isto é, fixo sobre a matéria orgânica do solo, não estando o nitrogênio sujeito à rápida oxidação, embora com o passar do tempo possa se tornar assimilável; c) ser absorvido pelas plantas e d) sob condição de aerobiose, sofrer nitrificação (SCIVITTARO e GOMES, 2006).

Sabe-se que o solo é um sistema heterogêneo cujos processos e mecanismos que nele ocorrem são complexos. A compreensão sobre o solo e avaliação de sua qualidade tem sido realizada através de análises físicas e químicas (ROSSEL, 2006). A matéria orgânica do solo tem papel vital, restabelecendo a fertilidade e melhorando a agregação do solo, impedindo a erosão entre outros efeitos do intemperismo (DICK et al., 2002). As substâncias húmicas (SH) têm sido consideradas como fontes naturais de C, N, P e S e também devido à capacidade que possuem para formar complexos estáveis com muitos íons metálicos, por isso podem ser consideradas como um fertilizante natural (MERCÊ et al, 2005).

Cabe salientar que sobre o solo atuam os processos de intemperismo que provocam suas modificações, apresentando diferentes mineralogias e tamanho de partícula. O solo é constituído principalmente pelos horizontes A: rico em matéria orgânica (MOS) e B, o qual determina o intemperismo do solo (Figura 1). Os solos “jovens” apresentam pequeno perfil do horizonte B por não serem muito intemperizados, sendo o oposto do que há em solos “antigos”, muito intemperizados, que apresentam um maior perfil de horizonte B. Os solos “jovens” apresentam argila em estrutura 2:1, e presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , constituindo micas e feldspatos. Já os solos intemperizados apresentam argilas do tipo 1:1, como a caulinita, óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , óxidos de alumínio e titânio. O Brasil apresenta solos altamente

intemperisados, devido ao clima predominante. A presença de nutrientes é um dos aspectos fundamentais que garantem a boa qualidade dos solos (LEPSCH, 2002). Dessa forma, o desenvolvimento de condicionadores de solo que promovam a remediação dos processos de intemperismo e da carência de determinados nutrientes no solo é uma área de grande interesse.

### **c) Potássio no solo**

O potássio é o segundo nutriente mineral requerido em maior quantidade pelas espécies vegetais, tendo alta mobilidade e desempenhando funções essenciais às plantas (BRADY, 1989, ROSOLEM, et al. 2006). As quantidades de potássio na parte aérea de plantas de cobertura podem constituir uma fonte expressiva do nutriente para diferentes culturas. A mineralização do potássio na superfície do solo pode ser relativamente rápida, pois esse nutriente permanece quase que totalmente na forma iônica, dentro do tecido vegetal (BRADY, 1989, ROSOLEM, et al. 2006).

As plantas absorvem  $K^+$  da solução do solo pelas formas trocáveis, que são repostas pelas formas não trocáveis e estruturais. As formas não-trocáveis e estruturais de potássio são usualmente consideradas reservas de médio e longo prazo para as plantas (MELO et al., 2003). Ocorre grande utilização de fertilizantes solúveis na região sul do Brasil, onde o solo tem como principal componente argilomineral a caulinita. Isso resulta na grande lixiviação de nutrientes como o K o qual interage fracamente com os componentes do solo (MANGRICH et al., 2001; YAMADA e ROBERTS, 2005). A fertilidade do solo deve-se a equilíbrios e ciclos químicos do solo. Um importante ciclo químico no solo para as plantas é o ciclo do nitrogênio.

De acordo com RAIJ (1991) cabe mencionar que o N, juntamente com P e K, é um dos componentes principais do tipo de fertilizante mais utilizado, o fertilizante a base de



NPK. Quanto ao fósforo, este é um elemento que participa estruturalmente de moléculas fundamentais do metabolismo celular como coenzimas e ácidos nucleicos. Além disso, é um nutriente limitante do crescimento de plantas, especialmente as de ambientes aquáticos. Por outro lado, quando se apresenta em excesso no meio ambiente, pode causar problemas ambientais. Os grandes reservatórios de fósforo são as rochas e outros depósitos formados durante as eras geológicas. Devido aos processos de intemperismo, pouco a pouco o fósforo torna-se parte dos ecossistemas. O fósforo retorna ao meio ambiente na forma de espécie solúvel, sendo, portanto, facilmente carregado pela água das chuvas. Isso pode causar sérios danos ambientais, aumentando a população bacteriana e de algumas algas verdes (fotossintéticas), originando um processo conhecido como eutrofização (REICHARDT e TIMM, 2004).

### **1.3 FERTILIZANTES**

Cerca de 80% das terras cultivadas no Brasil precisam de calcário para corrigir acidez, e de fertilizantes, pois são terras muito pobres (MALAVOLTA, 2006). Um dos grandes problemas com relação às adições de fertilizantes diz respeito à perdas por lixiviação e volatilização. Na tentativa de diminuir essas perdas surgem os fertilizantes de liberação lenta (MANGRICH et al., 1988, 1998, 2001; LOMBARDI et al., 2002, 2006, FUCHAMAKI et al., 2007; ARIZAGA et al., 2008a; ARIZAGA et al., 2008b).

Inúmeros fatores afetam a disponibilidade de nutrientes no solo e a necessidade de adubação das culturas. Embora sempre se trabalhe com certo grau de incerteza, o conhecimento acumulado já permite adubações racionais. Além de quantidades adequadas de um ou outro nutriente, é preciso atentar para o equilíbrio das adubações, não podendo ser omitido nenhum nutriente necessário (LEPSCH, 2002). Para muitas condições já

existem conhecimentos suficientes para aplicar adubações adequadas e garantir um retorno econômico próximo do máximo possível (RAIJ, 1991).

O território brasileiro é constituído, na sua maior parte, por solos ácidos e pobres em nutrientes, como o potássio. Para torná-los produtivos, são utilizadas quantidades elevadas de fertilizantes, que englobam cerca de 40 % dos custos variáveis de produção. O Brasil tem importado a maior parte do fertilizante potássico utilizado na agricultura, principalmente do Canadá (29 %), o maior produtor mundial, da Rússia (19 %), da Bielorrússia e Alemanha (18 % de cada país) e de Israel (12 %) (MARTINS, et al. 2008).

Os adubos químicos ou minerais são formulações de NPK e outras formulações químicas que, incorporadas ao solo, melhoram sua fertilidade ([http://www.ibge.gov.br/series\\_estatisticas/pdfs/definicoes\\_economicas.pdf](http://www.ibge.gov.br/series_estatisticas/pdfs/definicoes_economicas.pdf)). As fontes tradicionais de fertilizantes de potássio comercializadas são KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o KNO<sub>3</sub>, sendo que desses, 90 % da produção corresponde ao KCl e 5 % ao K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (DAVI, et al., 2005).

De acordo com dados do IBGE ([http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2005/tabela\\_produtos\\_2005.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2005/tabela_produtos_2005.pdf)) os adubos ou fertilizantes com nitrogênio, fósforo e potássio estão entre os 100 produtos mais industrializados. Verificou-se que a produção em toneladas de fertilizante NPK em 2005 foi de 17.083.939 t enquanto que a venda deste tipo de fertilizante foi de 15.534.025 t, equivalendo à venda de aproximadamente 91 % de todo o fertilizante NPK produzido. No entanto, cabe destacar que não há registros de venda e/ou produção de fertilizante de liberação lenta de potássio.

### **1.3.1 Fertilizantes de liberação lenta**

Fertilizantes e água são os fatores importantes que limitam a produção da agricultura, por isso, é fundamental otimizar a utilização de água e de fertilizantes. No

entanto, cerca de 40-70 % de fertilizantes de nitrogênio solúveis, 80-90 % de fósforo, e 50-70 % de potássio aplicados são perdidos para o ambiente sem serem absorvidos pelas plantas, o que provoca não só grandes perdas de recursos econômicos, mas também prejuízos ambientais devido à poluição (WU e LIU 2008), bem como processos de eutrofização, já anteriormente discutidos. Pesquisas científicas procuram desenvolver fertilizantes de liberação lenta, ou de liberação controlada, com vistas à eficiência agrícola econômica e ambiental (LIANG e LIU, 2006).

Pesquisas com o interesse de desenvolver novos fertilizantes apresentam interesse para a agricultura (LIANG e LIU, 2006; FUKAMACHI et al, 2007b). Cabe salientar que de acordo com LIANG e LIU (2006) os fertilizantes de liberação lenta ou controlada podem ser divididos em três diferentes classes:

a) Fertilizantes de liberação lenta de primeira classe: são constituídos por formulações obtidas por intercalação de fertilizantes solúveis em argilominerais ou óxidos hidróxidos lamelares;

b) Fertilizantes de liberação lenta de segunda classe: liberação de fertilizante para as plantas é realizada por meio de polímeros que podem ser biodegradados por micro-organismos presentes no solo;

c) Fertilizantes de liberação lenta de terceira classe: compreendem os fertilizantes solúveis revestidos por materiais inertes e porosos. A liberação do fertilizante, neste caso, é controlada por difusão através do revestimento, utilizando frequentemente os materiais inorgânicos, como o enxofre, fosfatos e silicatos ou materiais orgânicos, por exemplo, resinas, borrachas e ceras, ou ainda intercalados em argilominerais como a caulinita (FUKAMACHI, 2007b).

### **1.3.2 Fertilizantes produzidos a partir de biomassa residual**

A extração do óleo de mamona pode gerar grande quantidade de resíduo sólido conhecido como torta de mamona. Para cada tonelada de semente é gerada cerca de meia tonelada de torta de mamona (LOVATELLI, 2001). Esse material possui propriedades químicas para o uso na agricultura, tendo teor de nitrogênio na ordem de 4 % e outros nutrientes, como, cálcio (0,68 %) e fósforo (0,78 %). O principal uso da torta de mamona tem sido como adubo orgânico, *in natura*, pois usos mais nobres, como alimento animal, ainda dependem de tecnologia industrial para sua detoxificação e desalergenização (SEVERINO et al., 2004a). Após incorporação de matéria orgânica ao solo, parte dela é mineralizada levando ao desprendimento de  $\text{CO}_2$  e parte pode permanecer inalterada ou ser transformada em compostos orgânicos recalcitrantes conhecidos, no seu conjunto, como substâncias húmicas (SH) (MAIA et al., 2008). Ao mesmo tempo, parte do nitrogênio orgânico é mineralizada a  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e gases  $\text{NO}_x$ , enquanto o restante segue os mesmos destinos do C. Sendo assim, ações que visem aumentar o estoque de carbono no solo são mais efetivas e factíveis que alterações no conteúdo de biomassa, tais como o plantio de florestas, com vistas ao sequestro de carbono (NOVOTNY, 2008).

Enquanto o carbono necessário ao crescimento das plantas é captado sob a forma de  $\text{CO}_2$  no processo da fotossíntese, o nitrogênio precisa ser complementado para o crescimento das plantas por fixação microbiológica, a partir do ar, ou adicionado sob a forma de fertilizantes solúveis, dentre os quais se destaca a uréia.

Através da fotossíntese e da absorção de água e nutrientes, os elementos e compostos inorgânicos vão sendo incorporados à biomassa vegetal. A eficiência deste processo depende de características genéticas da planta e de sua maturidade, das condições climáticas locais e das formas de manejo adotadas, ocorrendo uma grande variação entre espécies na produção de biomassa bem como na relação raiz/parte aérea (MONTEIRO e WERNER, 1997). A matéria seca que constitui a biomassa é formada principalmente por

esqueletos de carbono e o restante por nutrientes, cuja concentração varia com a espécie, sua fase de desenvolvimento e seu estado nutricional. Estes elementos participam da constituição dos tecidos vegetais, são agentes catalíticos em diversas reações, reguladores osmóticos, componentes de sistemas controladores de permeabilidade da membrana, dentre outros (LARCHER, 2000).

### **1.3.3 Pirólise em baixas temperaturas e o desenvolvimento de fertilizantes**

Conforme mencionado, o gás carbônico, gerado durante o ciclo do carbono contribui na produção da biomassa ou da matéria orgânica. De acordo com isto, pesquisas envolvendo a pirólise em baixas temperaturas da biomassa com o objetivo de utilizar este material como condicionador de solo vem sendo desenvolvidos (GLASER, et al., 2002; LEHMANN, et al., 2006).

O desenvolvimento de “biochar” envolve baixo custo, podendo ser realizado em pequenas escalas para a sua utilização em jardins, em áreas agricultáveis e ainda utilizar a bioenergia gerada (como o bioóleo e biogás) para cozinhar, secar e triturar grãos, produzir eletricidade e energia térmica (SCHMIDT et al., 2002).

O “biochar” possui elevado teor em carbono sendo produzido a partir da pirólise de resíduos vegetais e matérias primas, tornando-se recalcitrante no solo e servindo para o seqüestro de carbono atmosférico (PESSENDA et al., 2001). De acordo com pesquisas realizadas, a aplicação de “biochar” em solos tem diminuído em 50 a 80 % as emissões de gases estufa e reduzindo a lixiviação de fósforo para águas superficiais e subterrâneas, bem como, contribuindo no aumento da produtividade (GLASER et al., 2002, LEHMANN, et al., 2006).

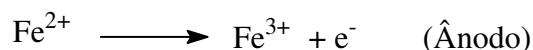
De modo geral, o “biochar” é um grão fino, altamente poroso de carvão vegetal que ajuda a reter os nutrientes dos solos e da água. É encontrado em solos de todo o mundo

como resultado da queima de vegetação e práticas de manejo do solo (International Biochar Initiative – IBI – <http://www.biochar-international.org/>). Apresenta carbono do tipo pirogênico o qual contribui à fertilidade do solo e à sua sustentabilidade devido à sua composição e estrutura química (IBI; NOVOTNY et al, 2009). Resultados mostram que os ácidos húmicos provenientes de material pirolisado são ricos em estruturas aromáticas condensadas e grupos carboxílicos ligados diretamente às estruturas aromáticas. Se comparado com os ácidos húmicos de solos adjacentes, o material pirolisado apresenta um maior teor de compostos lábeis parcialmente alterados, tais como carboidratos, aminoácidos e ligninas (NOVOTNY et al., 2009).

O “biochar” desenvolvido assemelha-se a um processo utilizado a milhares de anos na bacia amazônica, onde solos férteis, chamados de Terra Preta de Índios (NOVOTNY, et al, 2009), foram criados através de um processo semelhante à pirólise (LEHMANN, et al., 2006; NOVOTNY et al, 2007). A alta fertilidade e teor de carbono desses solos, os quais foram estudados milhares de anos mais tarde, é objeto de muita pesquisa e que tem demonstrado grande interesse para a agricultura (IBI, 2008). Isso porque o “biochar” é relativamente inerte, e a maior parte dele permanece no solo por mais tempo do que a matéria orgânica não carbonizada. Isto significa que o “biochar” poderia ser um dos poucos instrumentos disponíveis no futuro próximo capaz de realmente remover carbono da atmosfera (SCHMIDT et al., 2002).

O uso potencial de carvões e resíduos orgânicos parcialmente carbonizados visa obter materiais que mimetizam a matéria orgânica do solo das Terras Pretas de Índio da Amazônia, e que sirvam como condicionadores de solo e sequestram carbono. Pesquisas desenvolvidas por grupos brasileiros e estrangeiros buscam imitar a excelente desempenho da chamada Terras Pretas de Índio da Amazônia (NOVOTNY, et al. 2009). Patil et al. (2006) vêm desenvolvendo pesquisas sobre a influência de íons ferro em processos de

eletro-oxidação sobre carvões. Desta maneira sugere-se que a biomassa pirolisada parcialmente possa passar por funcionalização eletroquímica, conforme Equação 7:



(Equação 7)

**Fonte:** Adaptado de Patil et al. (2006).

#### **1.4 INTERCALAÇÃO MECANOQUÍMICA EM ARGILOMINERAIS: FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO DE *PRIMEIRA CLASSE*.**

Argilominerais constituem a principal fração coloidal do solo, sendo colóide definido como sistema no qual um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm à 1 µm. Suas propriedades físico-químicas são fundamentalmente influenciadas pela sua composição e superfície reativa (LOMBARDI et al., 2002). Os argilominerais são responsáveis por uma série de processos considerados naturais, atuando como catalisadores, por exemplo, em transformações químicas em solos e formação de petróleo (GUERRA et al., 2006).

Junto com a argila, o silte, a areia e óxidos metálicos formam a matriz sólida inorgânica do solo. A argila, constituída de partículas de diâmetro menor que 2 µm, compreende grande grupo de minerais, alguns dos quais são amorfos, mas boa parte deles é constituída de microcristais de tamanho coloidal e estrutura definida. Entre estes cristais ou minerais de argila, destacam-se os aluminossilicatos (REICHARDT e TIMM, 2004).

Os aluminossilicatos são constituídos de duas unidades estruturais: um tetraedro de íons óxidos envolvendo um íon de silício e um octaedro de átomos de oxigênio, ou grupo hidroxílico, envolvendo um íon de alumínio. Há dois tipos principais de aluminossilicatos dependendo da relação entre folhas de tetraedros e octaedros. Em minerais 1:1 como a caulinita e a haloisita, uma folha de octaedros compartilha oxigênios de uma folha de tetraedros (REICHARDT e TIMM, 2004). A Figura 6 ilustra as características estruturais e morfológicas da caulinita e da haloisita.

A essas estruturas podem ocorrer substituições de átomos, chamadas de substituições isomórficas, durante sua formação. É comum a substituição de alumínio por ferro nos octaedros. A haloisita anidra e a caulinita apresentam mesma fórmula química mínima  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  e mesma massa molar igual a  $258,16 \text{ g mol}^{-1}$ , no entanto diferem em sua ordem estrutural: enquanto a caulinita é plana a haloisita arranja-se principalmente na forma tubular (POPP, 1984). A Figura 6 ilustra as diferenças estruturais entre a caulinita e a haloisita.

Minerais argilosos do grupo da caulinita, poligorskita e sepiolita ativados têm ampla aplicação em meio industrial. Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares da caulinita são conhecidos há alguns anos. Só recentemente houve um novo interesse nesse tipo de compostos principalmente pela possibilidade de utilização desses materiais para a obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais (GARDOLINSKI, et al., 2001). Os sólidos lamelares podem acomodar uma grande diversidade de moléculas por causa de sua capacidade de troca iônica e da expansibilidade dos espaços interlamelares, mantendo suas características estruturais (MARTÍNEZ et al., 2004).



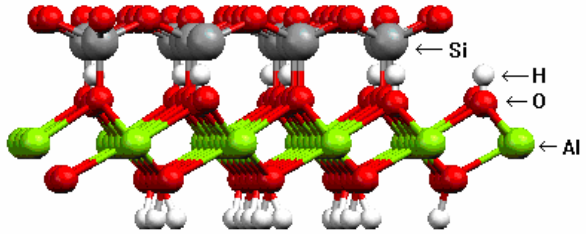
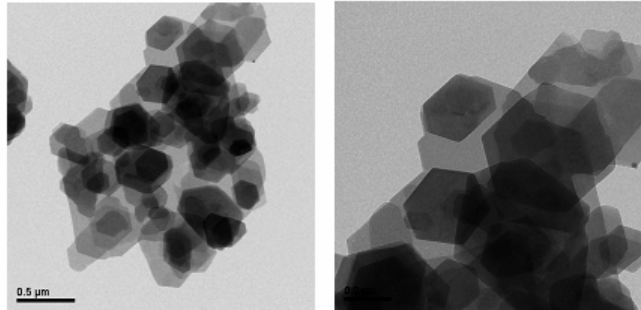
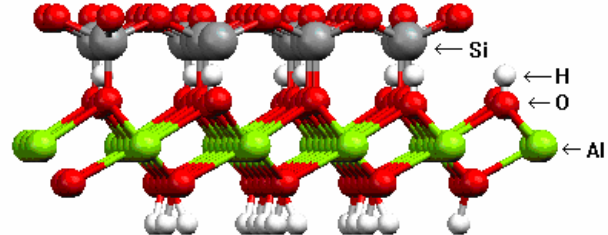
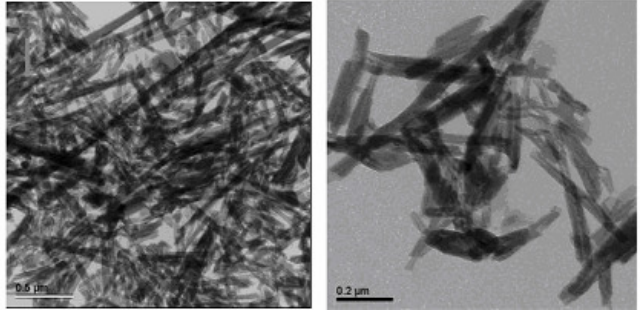
Mineral	Representação	Estrutura lamelar	Micrografia
Caulinita	<p>Parte externa da lamela</p>  <p>Parte interna da lamela</p>	<p>Lamela plana</p> $\begin{array}{c} -O-O-O-O-O-O-O- \\ -O-O-O-O-O-O-O- \\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H \end{array}$	
Haloisita	<p>Parte interna do nanorolo</p>  <p>Parte externa do nanorolo</p>	<p>Dobramento da lamela</p> $\begin{array}{c} -O-O-O-O-O-O-O- \\ -O-O-O-O-O-O-O- \\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H \end{array}$	

Figura 6. Características estruturais e morfológicas da caulinita e da haloisita.

Contribuir nos processos de nutrição das plantas fornecendo nutrientes gradativamente ao solo é objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa (ADEGBIDI, 2003; FUKAMACHI, 2007b; WU, 2008). Sendo o nitrogênio útil, mas muito lábil, há interesse ambiental e econômico no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta deste macronutriente. Minerais desse grupo, como a caulinita e a haloisita, assim como outras macroestruturas minerais têm sido estudadas no nosso grupo, inclusive em reações de intercalação (NAKAGAKI et al., 1997, 2000; SCHREINER et al., 2002; LOMBARDI, et al., 2002; MANGRICH et al., 2005; LOMBARDI et al., 2006).

## 1.5 OBJETIVOS

### 1.5.1 Objetivo Geral

- Produzir e caracterizar materiais que possam ser utilizados como fertilizantes de liberação lenta, a partir da torta de mamona com sulfato de potássio e de uréia intercalada em caulins encapsulados em resinas biodegradáveis.

### 1.5.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver materiais para serem utilizados como fertilizantes de liberação lenta de potássio a partir da torta de mamona;
- Plastificar torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio com amido comercial e avaliar a lixiviação do íon  $K^+$ ;
- Carbonizar a torta de mamona prensada enriquecida com sulfato de potássio e avaliar a lixiviação do íon  $K^+$ ;
- Funcionalizar eletroquimicamente torta de mamona carbonizada para o desenvolvimento de condicionadores orgânicos de solo com o “cerne” inerte e a superfície quimicamente ativa;
- Desenvolver materiais para serem utilizados como fertilizantes nitrogenados de liberação lenta a partir da intercalação de uréia em caulinita e haloisita;
- Revestir o fertilizante de caulinita pela intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita com as resinas uréia-aldeído cinâmico e uréia-formaldeído;
- Estudar a estabilidade térmica da haloisita intercalada com uréia;

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAIS

Utilizou-se água destilada e deionizada no preparo de todas as soluções aquosas. A caulinita utilizada é oriunda do Rio Capim, Estado do Pará e a haloisita foi doada pela empresa IMERIS<sup>®</sup>, Nova Zelândia. Foram utilizados os seguintes reagentes em grau analítico: glicerol, uréia, aldeído cinâmico, ácido clorídrico, ácido cítrico, ácido nítrico, sulfato de cobre, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, zinco metálico, nitrato férrico e sulfato férrico (todos da VETEC), sulfato de potássio e dimetil sulfóxido (ambos da MERK). As amostras de torta de mamona foram fornecidas por produtores de biodiesel da Região Norte do Brasil.

### 2.2 MÉTODOS

A parte experimental desenvolveu-se em quatro etapas, utilizando amostras de torta de mamona, caulinita e haloisita para o desenvolvimento dos materiais a serem testados como fertilizantes de liberação lenta, e pode ser assim resumida:

Etapa 1: caracterização da torta de mamona e desenvolvimento de material para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de potássio;

Etapa 2: desenvolvimento de material para ser usado como condicionador de solo a partir da carbonização da torta de mamona pura, e enriquecida com sulfato de potássio;

Etapa 3: funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada para o desenvolvimento de material para ser usado como condicionador orgânico de solo;

Etapa 4: produção de material para ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio pela intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita e em haloisita e tratamento térmico da haloisita intercalada com uréia após ser lavada com álcool isopropílico.

### **2.2.1 Caracterização da torta de mamona e desenvolvimento de material com vistas à utilização como fertilizante de liberação lenta de potássio.**

A torta de mamona foi previamente seca a 60 °C durante 48 horas, pulverizada em moinho de panelas AMEF AMP1-S FIXAÇÃO PNEUMÁTICA à granulometria de 80 mesh.

A avaliação da porcentagem de nitrogênio total presente na torta de mamona foi feita através do *Método Macro Kjeldahl*. Foram pesados 0,8 g da torta de mamona seca e moída sobre papel, e transferidos, juntamente com o papel de pesagem, para um balão de digestão de 800 mL do aparelho de Kjeldahl. Em seguida foram adicionados 4 g de  $\text{CuSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$  (3:1) como catalisador e 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A mistura em reação foi aquecida no conjunto digestor, lentamente, por aproximadamente 20 minutos, até que a oxidação se completasse e a solução se tornasse clara. O tempo total de aquecimento foi cerca de 2 horas (processo de oxidação). O conjunto foi resfriado lentamente e em seguida foram adicionados, cuidadosamente, 150 mL de água destilada e deionizada, 80 mL de solução de hidróxido de sódio  $10 \text{ mol L}^{-1}$  (até solução fortemente alcalina) e 3 grânulos de zinco metálico como agente redutor no processo de redução de nitrocompostos. Imediatamente conectou-se o balão ao conjunto de destilação. Nessa etapa do processo, a solução tornou-se escura. A mistura reacional foi destilada e coletada em um erlenmeyer contendo 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após adicionadas 5 gotas do indicador vermelho de metila a solução foi titulada com  $\text{NaOH}$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ), até coloração

amarelada. Todo o processo foi repetido utilizando-se somente o papel de pesagem (controle). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

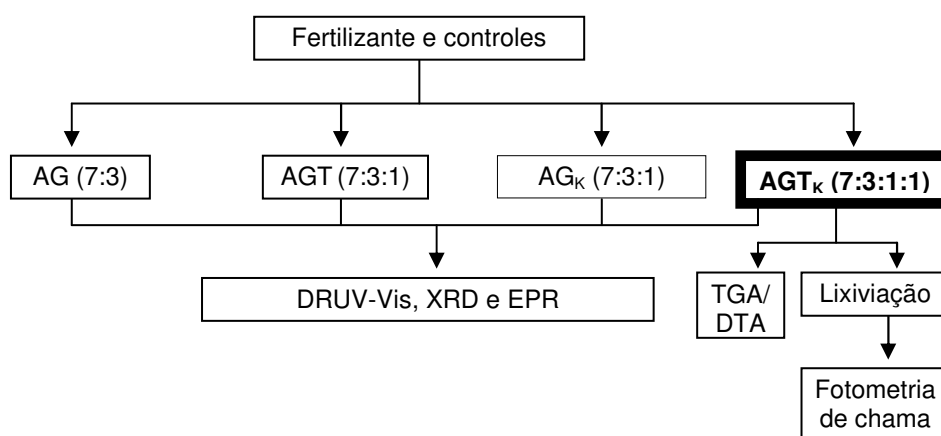
O *material desenvolvido* como fertilizante de liberação lenta de potássio foi preparado a partir da mistura mecânica de amido, glicerol, torta de mamona e sulfato de potássio. Foi observado, em testes preliminares, que a mistura contendo maiores quantidades de amido tornava a amostra quebradiça e com maiores quantidades de glicerol tornavam a amostra muito fluida. Quanto à temperatura ideal, observou-se que acima de 152 °C o material tornava-se ressecado e abaixo de 152 °C não ocorria a formação de material proposto com boas propriedades físicas. Desta forma, o material foi prensado e preparado sob temperatura de 152 °C nas proporções, em massa, de 7 amido : 3 glicerol : 1 torta de mamona : 1 sulfato de potássio (AGT<sub>K</sub>), sendo preparado a partir da pesagem de 70 g de amido, 30 g de glicerol, 10 g de torta de mamona e 10 g de sulfato de potássio e misturados em um misturador mecânico.

A mistura foi acondicionada em molde nas dimensões de 20 cm x 20 cm. O molde foi prensado em prensa hidráulica e mantido sob pressão de 7,5 kgf cm<sup>-2</sup> e aquecido até 152 °C. Quando atingiu essa temperatura, o material foi resfriado, ainda na máquina, até 50 °C, e depois ao ar até a temperatura ambiente, finalizando o processo. Também foi realizada a prensagem de compósitos que serviram como controle, nas proporções: 7 amido : 3 glicerol (AG), 7 amido : 3 glicerol : 1 torta de mamona (AGT), 7 amido : 3 glicerol : 1 sulfato de potássio (AG<sub>K</sub>). A liberação do íon K<sup>+</sup> nos fertilizantes preparados foi avaliada através de testes de lixiviação.

A quantificação do íon K<sup>+</sup> liberado do fertilizante AGT<sub>K</sub> foi determinada por *Fotometria de Chama*, através de ensaios de lixiviação. Foram preparadas três soluções de 200 mL cada, sendo: **a solução 1**, preparada em água; **a solução 2**, contendo ácido cítrico em água (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, simulando os ácidos orgânicos do solo; **a solução 3**, contendo ácido clorídrico em água (HCl), em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>, representando um ambiente com baixos valores de pH (MANGRICH, 2001; FUKAMACHI, 2007a). Para o material não carbonizado foram adicionadas às soluções 1, 2 e 3 massas de 6,3600 g de AGT<sub>K</sub> (equivalente a 237,73 mg de íons K<sup>+</sup>), 6,2800 g de AGT<sub>K</sub> (equivalente a 234,96 mg de íons K<sup>+</sup>) e 6,7500 g de AGT<sub>K</sub> (equivalente a 252,29 mg de íons K<sup>+</sup>), realizados em triplicata.

A lixiviação do potássio foi realizada coletando-se alíquotas das soluções e analisadas até ser observado equilíbrio das concentrações. Esta etapa experimental é representada na Figura 7.

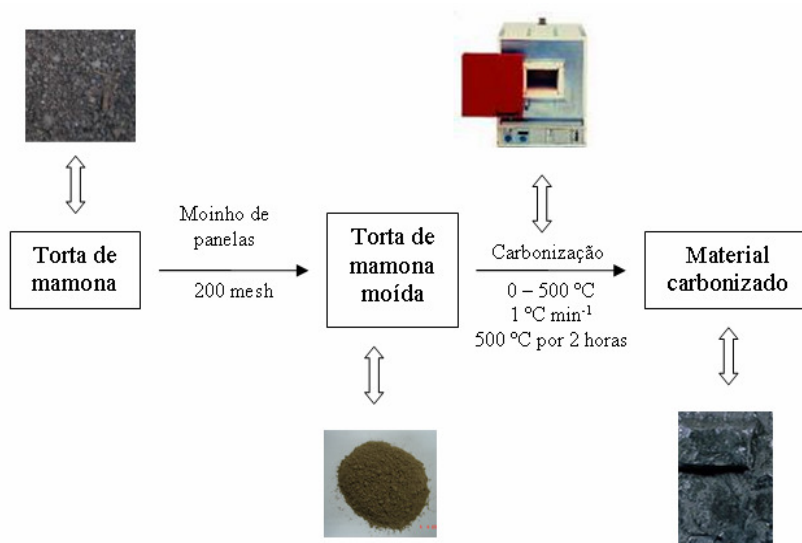


**Figura 7.** Etapas da caracterização do fertilizante AGT<sub>K</sub>.

### 2.2.2 Desenvolvimento de material com vistas a ser utilizado como condicionadores de solo baseados na pirólise a baixas temperaturas da torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio

A torta de mamona (T), o material desenvolvido como fertilizante de liberação lenta de potássio (AGT<sub>K</sub>) e os controles (AG, AGT e AG<sub>K</sub>) foram pesados e carbonizados (Figura 8) em forno (Embrapa Floresta, QUIMIS adaptado) com rampa de aquecimento de

0 – 500 °C, 1°C min<sup>-1</sup>, em atmosfera dos próprios gases formados durante a pirólise em baixas temperaturas.



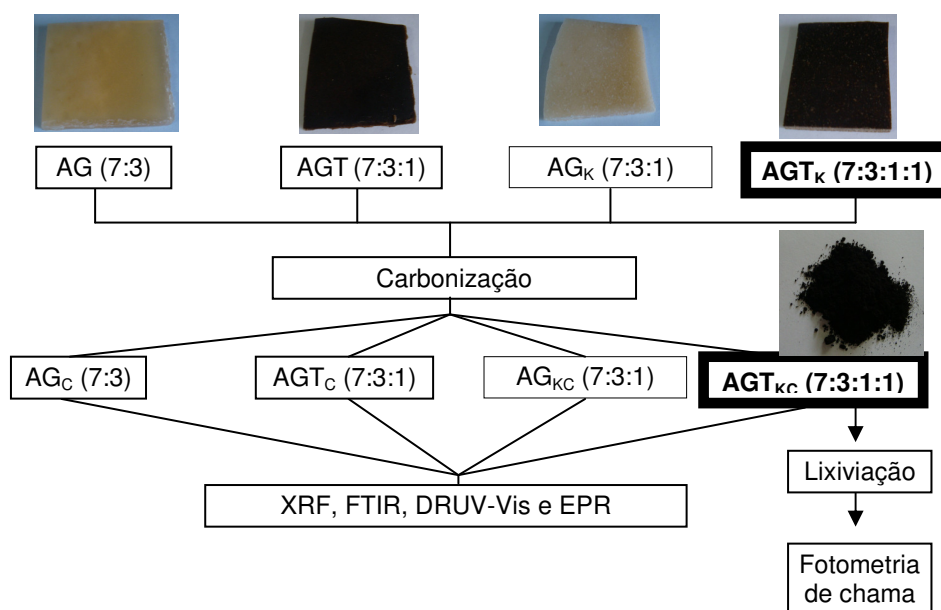
**Figura 8.** Esquema da carbonização da torta de mamona

O conjunto foi mantido a 500 °C por 2 horas e depois se coletou o bio-óleo condensável. Após resfriamento do conjunto as amostras foram pesadas. Depois de concluída a pirólise, calculou-se o rendimento gravimétrico do carvão, do licor e dos gases produzidos.

Para caracterização das amostras que passaram por pirólise parcial foram utilizadas as técnicas de DRUV-VIS, EPR, FTIR, XRD e XRF, conforme a Figura 9. Também foi realizada a quantificação do íon K<sup>+</sup> liberado a partir do fertilizante pirolisado (AGT<sub>KC</sub>) seguindo o método do fertilizante AGT<sub>K</sub> (item 2.2.1), utilizando Fotometria de Chama.

Também foram preparadas três soluções de 200 mL cada, conforme realizado para a quantificação do íon K<sup>+</sup> liberado pelo fertilizante não carbonizado (AGT<sub>K</sub>) (item 2.2.1). Para o material pirolisado foram adicionadas às soluções 1, 2 e 3 massas de 0,5000 g de AGT<sub>KC</sub> equivalente a 3,068 g de íons K<sup>+</sup>.





**Figura 9.** Esquema da caracterização do fertilizante pirolisado.

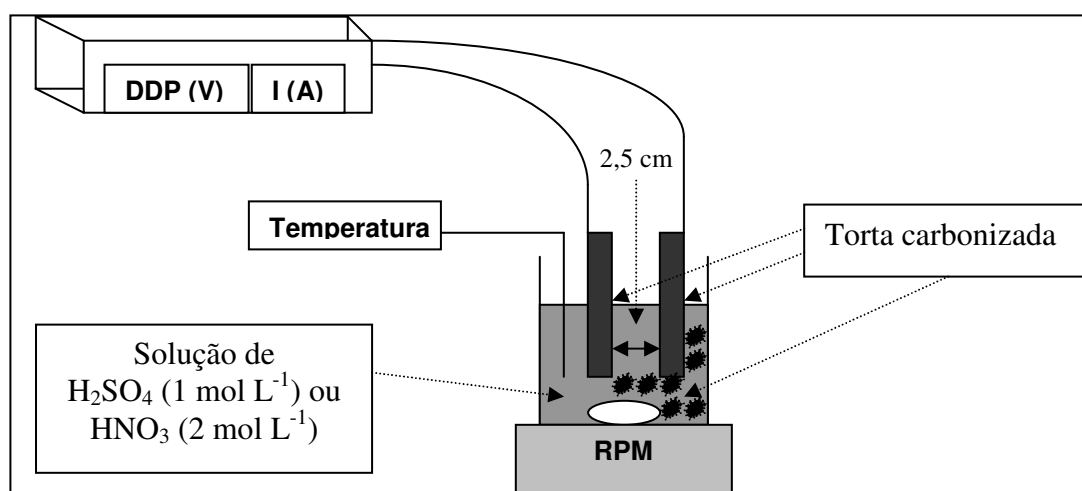
### 2.2.3 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona pirolisada para o desenvolvimento de condicionadores de solo com capacidade de troca iônica e retenção de água.

Com a funcionalização eletroquímica da torta de mamona que passou por processo de pirólise pretende-se desenvolver condicionadores orgânicos de solo com um “cerne” inerte e uma superfície quimicamente ativa, o que é de interesse em termos agronômicos e ambientais. Para a funcionalização eletroquímica da torta de mamona pirolisada utilizou-se um gerador de potencial elétrico ELEKTROLYSIS. Patil e colaboradores (2006) descrevem a funcionalização de carvões, utilizando íons ferro como catalisadores em processos de eletro-oxidação. Neste trabalho, o método foi adaptado propondo a funcionalização da torta de mamona a partir de dois métodos distintos:

a) *Primeiro*, foram inseridos em um béquer de 200 mL dois eletrodos de torta de mamona carbonizada e prensada no formato de um paralelepípedo, nas dimensões de 1 cm

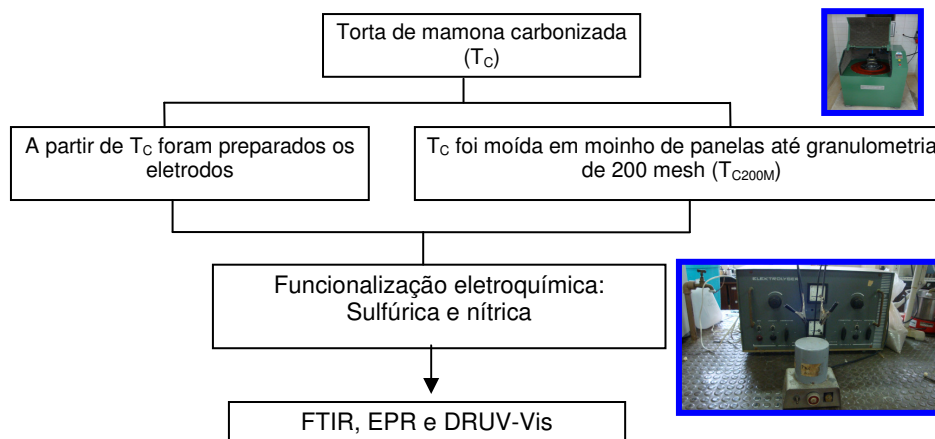
de espessura, 1,5 cm de largura e 3 cm de altura, 100 mL de solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 5 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Para o meio reacional, foram adicionados 12 g de torta de mamona carbonizada de granulometria 200 mesh no fundo do béquer. Outro teste foi realizado nas mesmas condições, mas na ausência de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;

b) Segundo, foram inseridos em um béquer de 200 mL, dois eletrodos da torta de mamona carbonizada, 100 mL de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ), 12 g de torta de mamona carbonizada de granulometria 200 mesh e 4,52 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Novamente outro teste foi realizado nas mesmas condições, mas na ausência de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Em ambos os casos o sistema foi mantido sob agitação de 400 rpm e à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , fornecendo-se uma diferença de potencial de 15 V. Nos testes realizados na presença do catalisador  $\text{Fe}^{3+}$  as intensidades de corrente e potências observadas foram de 1,2 A e 18 W nas soluções sulfúricas e 0,2 A e W nas soluções nítricas. Já nos testes realizados na ausência do catalisador  $\text{Fe}^{3+}$  as intensidades observadas nas soluções sulfúricas e nítricas foram iguais a 0,1 A. Os sistemas mantiveram-se estáveis nestas condições durante 1 hora. O esquema do procedimento realizado é apresentado na Figura 10.



**Figura 10.** Esquema do aparato experimental da oxidação eletroquímica da torta de mamona carbonizada.

O processo de funcionalização eletroquímica da  $T_C$  está representado na Figura 11. Analisou-se o cátodo, o ânodo e o lodo do meio reacional através das técnicas de DRUV-VIS, EPR e FTIR.



**Figura 11.** Funcionalização eletroquímica.

#### **2.2.4 Produção de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita e haloisita e recobrimento da caulinita em resina uréia-formaldeído e uréia-aldeído cinâmico**

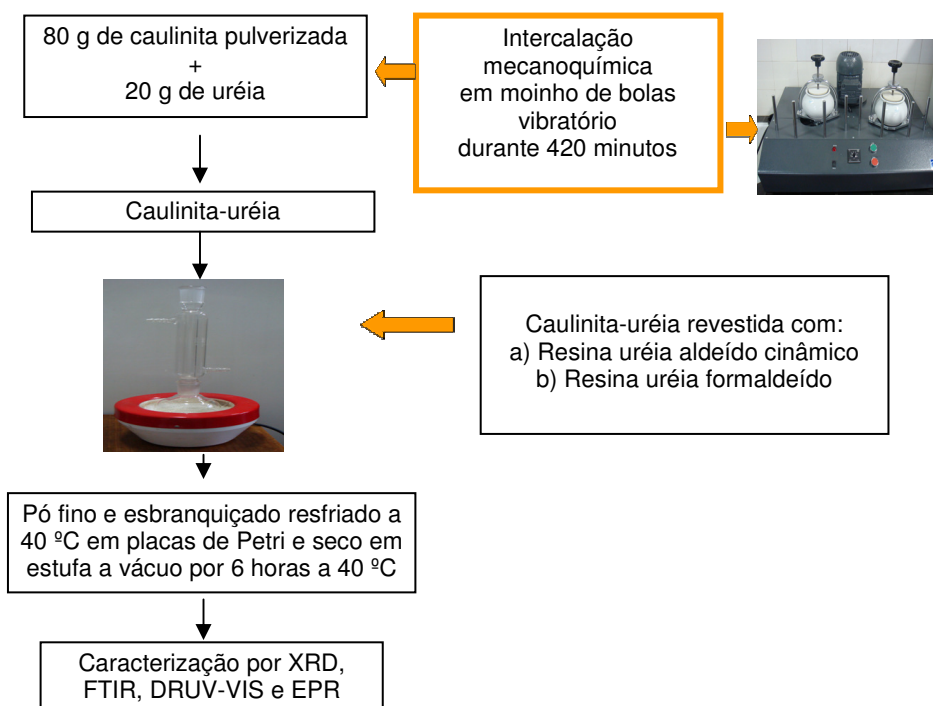
Na quarta etapa deste trabalho foi desenvolvido um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação mecanoquímica de uréia em argilominerais do grupo do caulín (caulinita/uréia – FLLCU – e haloisita/uréia – FLLHU).

Por sua capacidade de formar ligações de hidrogênio, a uréia pode ser intercalada para o interior das lamelas da caulinita e após intercalação mecanoquímica esta razão é da ordem de 20% de uréia (FUKAMACHI et al. 2007b). Nesta etapa, seguiu-se o método descrito por Gardolinski et al. (2001) e Fukamachi et al. (2007a) onde se intercalou caulinita com 20% de uréia na tentativa de utilizar o produto obtido como fertilizante “pouco lábil” de nitrogênio. Baseado nisso, preparou-se resina uréia-aldeído cinâmico,

para que a resina atuasse como “selante” e mantivesse a uréia no interior das lamelas da caulinita por mais tempo durante processos de lixiviação. Os fertilizantes desenvolvidos neste trabalho foram revestidos com resinas com o objetivo de reduzir a velocidade de liberação de nitrogênio a partir dos fertilizantes.

#### 2.2.4.1 Intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita

Para a obtenção do fertilizante de liberação lenta de nitrogênio foram pesados 80 g de caulinita pulverizada e intimamente misturadas com 20 g de uréia e moídas a seco num moinho de bolas vibratório de ágata, por 420 minutos (GARDOLINSKI et al., 2001; FUKAMACHI, 2007b). Após o processo de intercalação mecanoquímica, o material desenvolvido com vistas a ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio foi plastificado com aldeído cinâmico e com formaldeído, os quais formam uma resina (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema das etapas de intercalação mecanoquímica e preparação da resina uréia-aldeído cinâmico.

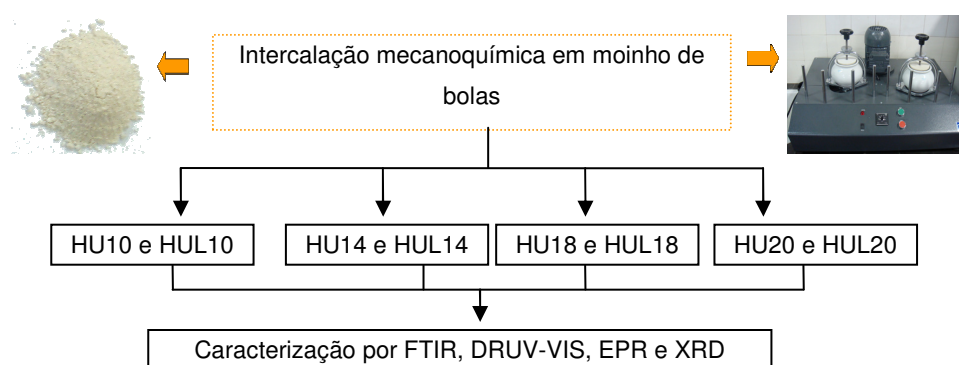
A resina uréia-aldeído cinâmico segue a metodologia descrita por Sebenik e Osredkar (1988). Dessa maneira, a síntese da resina foi realizada em balão de vidro sob refluxo a 90 °C. Uma suspensão foi preparada utilizando 10 g de caulinita intercalada com uréia em 20 mL de DMSO ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ), 4 mL de aldeído cinâmico ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ ) e 0,06 mL de HCl 37% como catalisador. A razão molar entre uréia, aldeído cinâmico e HCl é de 1:2:0,01. O conjunto foi mantido sob refluxo durante 240 minutos. Ao término da síntese, a mistura foi resfriada a 40 °C e em seguida foi transferida para placas de Petri. O material foi seco em estufa a vácuo por 6 horas a 40 °C. O material obtido foi um pó fino e esbranquiçado. A caulinita, a uréia, a caulinita intercalada com uréia e o fertilizante plastificado com aldeído cinâmico, foram analisados por DRUV-VIS, FTIR, EPR e XRD. A resina uréia-formaldeído foi preparada de acordo com Fukamachi (2007a).

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 3 mL de uma solução aquosa, a 37 % de aldeído fórmico, 1 mL de solução aquosa a 10 % de NaOH, 5 gramas da caulinita intercalada com uréia e 10 mL de água destilada. A razão molar entre uréia, aldeído fórmico e NaOH é de 1:2,41:0,29. O sistema foi deixado sob refluxo e agitação, a 75 °C, por duas horas, e após, foi destilado, a 100 °C, por 45 minutos até redução do volume da mistura reacional, a 1/3. Em seguida o material (CUFOR) foi seco ao ar e caracterizado através das técnicas de DRUV-VIS, FTIR, EPR e XRD.

#### *2.2.4.2 Intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita*

O procedimento de intercalação mecanoquímica descrito para a caulinita (GARDOLINSKI et al., 2001; FUKAMACHI, 2007b) também foi realizado para a haloisita. No entanto, neste processo de intercalação mecanoquímica testou-se a haloisita intercalada com uréia nas proporções de 90:10, 86:14, 82:18 e 80:20, respectivamente, seguidas por lavagem com álcool isopropílico.

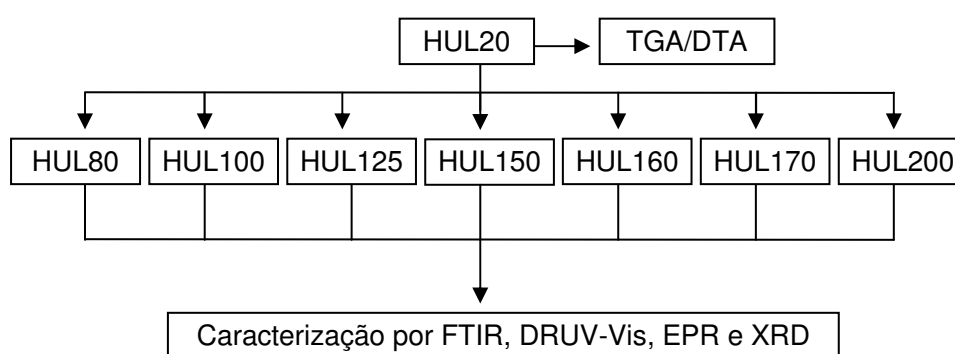
Sendo a uréia solúvel em água, a qual é capaz de remover a uréia intercalada, foi utilizado álcool isopropílico na lavagem do material intercalado, o que de acordo com Detellier (2006) é o solvente mais eficiente para essa finalidade. As amostras de haloisita, uréia e a haloisita intercalada com uréia foram analisadas por técnicas de DRUV-VIS, FTIR, EPR, XRD, TGA e DTA (Figura 13).



**Figura 13.** Esquema das etapas de intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita

#### 2.2.4.3 Caracterização da haloisita intercalada com uréia após ser lavada com álcool isopropílico e tratada termicamente

O processo de tratamento térmico da haloisita intercalada com uréia segue a metodologia descrita por Mangrich et al. (2007), conforme a Figura 14.



**Figura 14.** Esquema das etapas do tratamento térmico da haloisita intercalada com uréia.

Pesou-se 2 g de amostra de haloisita intercalada com uréia 20 % lavada com álcool isopropílico (HUL20). A mesma amostra foi aquecida em tempos acumulados por 1 h, entre 80 e 200 °C. A amostra foi aquecida durante 1 h a 80 °C, 1 h a 100 °C, 1 h a 125 °C, 1 h a 150 °C, 1 h a 160 °C, 1 h a 170 °C e 1 h a 200 °C. Após cada tratamento térmico, parte da amostra foi retirada da estufa, seca em dessecador e analisada por FTIR, EPR, DRUV-VIS e XRD (Figura 14).

### 2.3 Caracterizações físicas

Para a avaliação das bandas de vibração das amostras estudadas foram registrados espectros de **Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**. Os espectros por FTIR foram registrados em espectrofotômetro Bomem Hartmann e Braun série MB100, utilizando-se pastilhas de KBr obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Para avaliar a presença de materiais cristalinos foi feita análise por **Difração de Raios X (XRD)**. Para estas análises, 2 g de cada amostra foram acomodados em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Shimadzu – 6000 utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$  com parâmetros elétricos de alimentação da fonte de raios-X de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura variando de 3 a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) (velocidade de  $2^\circ\text{ min}^{-1}$ ).

A análise por **Fluorescência de Raios X (XRF)** fornece a composição da amostra expressa em termos de óxidos presentes na amostra. Neste caso, foram prensadas pastilhas das amostras moídas com ácido bórico, como suporte inerte. O equipamento utilizado foi o Philips PW 2400.

As amostras estudadas foram analisadas por **Espectroscopia Eletrônica por Reflectância Difusa (DRUV-VIS)** em amostras sólidas. As análises foram feitas utilizando-se espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, utilizando acessório de esfera de integração 240-52454-01. O material foi compactado na cela e posteriormente analisado.

Para avaliar os radicais livres presentes nas amostras foram realizados análises por **Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**. Neste caso, os espectros foram registrados em temperatura ambiente (~300 K) em espectrofotômetro Bruker ESP 300E operando em banda-X (9,5 GHz). Foram realizadas medidas em EPR com amostras em tubos de quartzo. As amostras foram pesadas e foi medida a altura da amostra no tubo de quartzo para conseqüente determinação dos teores de spins  $g^{-1}$  (quantidade de spins desemparelhados em cada 1 g de amostra) e o g-fator da amostra. Utilizou-se uma frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 2,024 G e potência das microondas de aproximadamente 20 mW (MANGRICH et al., 1998).

Foram realizadas medidas simultâneas de **Termogravimetria (TGA)** e **Análise Termogravimétrica Diferencial (DTA)** dos fertilizantes para avaliar a estabilidade térmica dos materiais desenvolvidos. As curvas de TGA/DTA foram realizadas em atmosfera estática de  $O_2$  com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , utilizando-se cadinhos de platina de  $0,065 \text{ cm}^3$  e cadinhos de platina vazios como referência. Em torno de 15 mg de amostra foram analisados com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  na faixa de 30 a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando-se uma curva de calibração obtida nas mesmas condições, com os cadinhos vazios, a qual foi subtraída das curvas experimentais.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE MAMONA E DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA DE POTÁSSIO

##### 3.1.1 Caracterização da torta de mamona

Sabe-se que a torta de mamona é um produto com elevado teor de proteínas, produzido na proporção aproximada de 1,2 toneladas para cada tonelada de óleo extraída, o que corresponde a 55 % do peso das sementes de mamona. A torta de mamona possui 42,5 % de proteína bruta em sua constituição (SEVERINO, 2004b). Foi determinado o teor de nitrogênio da torta de mamona pelo método Macro Kjeldahl, obtendo-se percentagem de nitrogênio igual a 4 %. Apesar de apresentar um alto teor de proteínas não é recomendado o uso da torta de mamona na ração animal devido à sua toxicidade (SEVERINO, 2004a). A caracterização bromatológica desse material indica teor de 3,16 % de umidade. Em massa seca, apresenta teores de 11,63 % de amido, 29,91 % de proteínas, 51,13 % de fibras (destas 30,99 % de celulose, 32,62 % de hemicelulose, 36,38 % de lignina) e 7,67 % de cinzas (ASSMANN, 2009).

Por XRF, foi determinada a presença de 18 g kg<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 13 g kg<sup>-1</sup> de SO<sub>3</sub>, 13 g kg<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, 12 g kg<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, 9 g kg<sup>-1</sup> de CaO, 8 g kg<sup>-1</sup> de MgO, 3 g kg<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 g kg<sup>-1</sup> de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1 g kg<sup>-1</sup> de Cl. A torta apresenta 92,1 % de CO<sub>2</sub> determinado através de perda por calcinação. Os resultados foram complementados com os valores de perda por incineração e normalizados para 100%.

Os vegetais são matrizes complexas quanto à composição química. A torta de mamona é o principal co-produto do processo de beneficiamento da semente de mamona para extração do óleo de rícino. Pela sua composição vegetal muitas bandas de absorção de

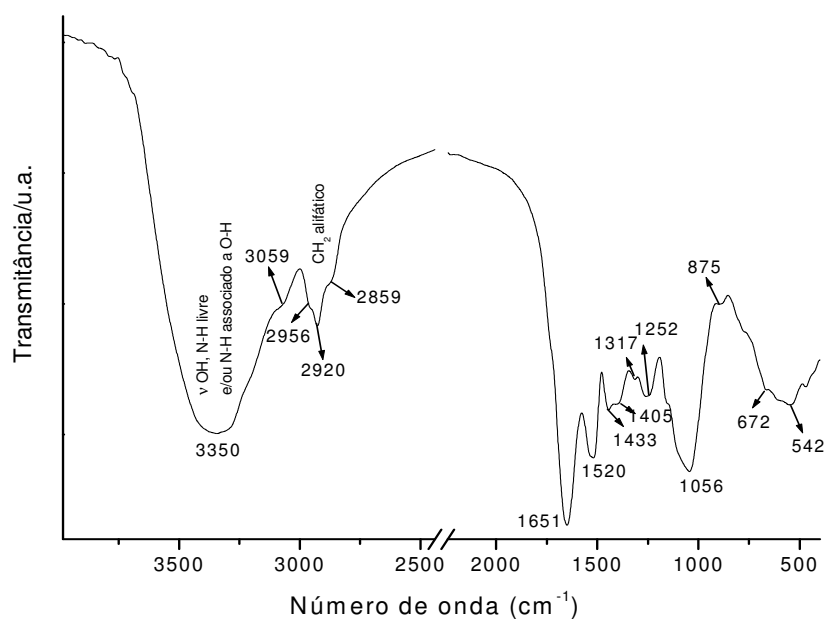
origem orgânica são observadas através da técnica de FTIR, devido às vibrações de grupos funcionais presentes na composição do material. A Tabela 1 apresenta um resumo das bandas de absorção observadas no espectro de FTIR da torta de mamona (Figura 15).

**Tabela 1**

Atribuição das principais bandas de absorção descritas por FTIR da amostra de torta de mamona

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Caracterização
3200-3400	$\nu$ O-H	Celulose <sup>a, f</sup>
3330-3060	$\nu$ N-H e $\nu$ C-H de aromáticos	Celulose e proteínas <sup>a</sup>
2920-2858	$\nu_s$ C-H (estiramento simétrico) e $\nu_{as}$ C-H (estiramento assimétrico) de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$	Óleo residual <sup>a, f</sup>
1850-1540	$\nu$ C=O	Quinonas, semiquinonas e ésteres <sup>a, b</sup>
1200-800	$\nu$ C-C	Lignina <sup>a, d, f</sup>
1405-1433	$\delta$ R-C-H	Estruturas fenólicas (lignina) e alifáticas <sup>a, f</sup>
1660-1640	$\nu$ C=C	Grupos vinílicos de quinonas e semiquinonas <sup>a</sup>
900-675	$\delta$ C-H de aromáticos	Lignina e celulose <sup>a, c, d, f</sup>
1275-1200 e 1075 e 1020	$\nu$ C-O-C	
1320-1210 e 1440-1395	$\nu$ C-O e $\delta$ C-O-H	Celulose e proteínas <sup>a</sup>
1650-1515 e 800-666	$\delta$ N-H fora do plano, aminas primárias e secundárias, $\delta$ C=C	Proteínas, lignina e outros aromáticos <sup>a, f</sup>
1689-1471	$\nu$ C-N	Proteínas <sup>c, f</sup>
550-450	$\nu$ S-S	Ligado à ricina, o que caracteriza a toxicidade da mamona <sup>c</sup>

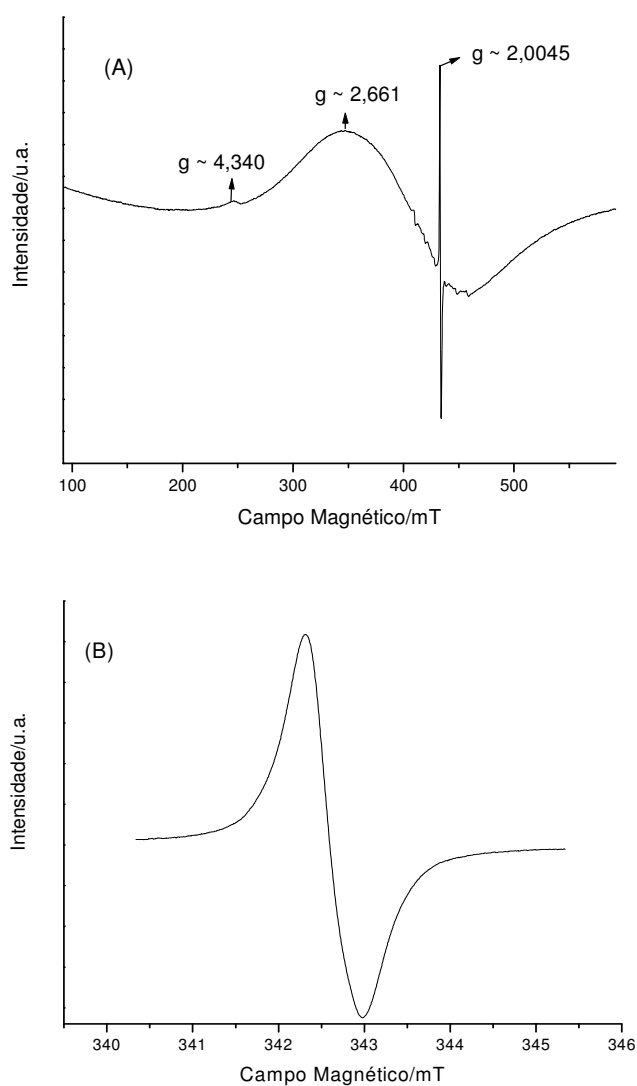
<sup>a</sup> Silverstein, 1968; <sup>b</sup> Morrison e Boyd, 1973; <sup>c</sup> Atkins, 2002; <sup>d</sup> Fukushima, 2000; <sup>e</sup> Nakamoto, 1970; <sup>f</sup> Artz, 2008



**Figura 15.** Espectro de FTIR para a torta de mamona.

De acordo com as bandas de absorção da torta de mamona observadas verifica-se que as absorções são provenientes de grupos funcionais presentes na celulose, lignina, óleo residual do processo de extração, proteína e quinonas (que contribuem em processos de respiração celular em plantas).

Quanto à espectroscopia de EPR, esta é uma técnica sensível quanto à presença de íons metálicos paramagnéticos, principalmente ferro trivalente no caso de material derivado de organismos vivos e permite medir a concentração de radicais livres orgânicos (RLO). A torta de mamona foi caracterizada por EPR (Figura 16A) e os parâmetros obtidos são  $5,38 \times 10^{16}$  spins  $\text{g}^{-1}$  de RLO com fator  $g = 2,0045$  e largura de linha de 0,67 mT ( $\Delta H$ ) (Figura 16B).



**Figura 16.** Espectros de EPR da torta de mamona em 500 mT (A) e em 5 mT (B)

O fator  $g$  com sinal intenso e estreito entre  $g = 2,0030$  e  $2,0043$  está relacionado com a presença de RLO em átomo de carbono ou oxigênio (NOVOTNY, 2008). Bandas de absorção de semiquinonas (RLO em átomo de oxigênio) e de sistemas aromáticos (RLO em átomo de carbono) também foram observadas por espectroscopia de FTIR (Tabela 1), o que indica a presença destas espécies na torta de mamona. Há uma pequena diferença no fator  $g$  na ordem de  $0,0002$  (de  $g = 2,0045$  para  $g = 2,0043$ ). No entanto, isso pode ser justificado pelo fato dos valores determinados por Sanches (2007) serem para solo, enquanto que este estudo é com a torta de mamona, ou também devido a fatores experimentais.

Através da técnica de XRF, determinou-se a presença de  $1 \text{ g kg}^{-1}$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que indica que haveria a possibilidade de detecção de íons ferro por espectroscopia de EPR. Isso foi comprovado pelos fatores  $g \sim 4,3$  e  $2,7$ . A linha de absorção de baixa intensidade em  $g \sim 4,3$  indica a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  de spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com alta distorção rômica, em domínios diluídos, os quais provavelmente estão ligados à matéria orgânica. Já a linha larga centrada em  $g \sim 2,7$  corresponde aos íons de ferro trivalentes em domínios concentrados (ALLARD et al., 2004), que compõem a torta de mamona. Observa-se presença significativa de número de spins, o que contribui para a reatividade via RLO da torta de mamona, uma vez que, quanto maior o número de spins por grama, maior o número de elétrons desemparelhados capazes de interagir com outros átomos ou grupos químicos presentes no solo. Pela alta velocidade de mineralização, isso permitirá incorporação mais acelerada de seus resíduos na forma de matéria orgânica humificada, sendo que o alto conteúdo de lignina está associado a altos conteúdos de RLO (BUDZIAK, 2005).

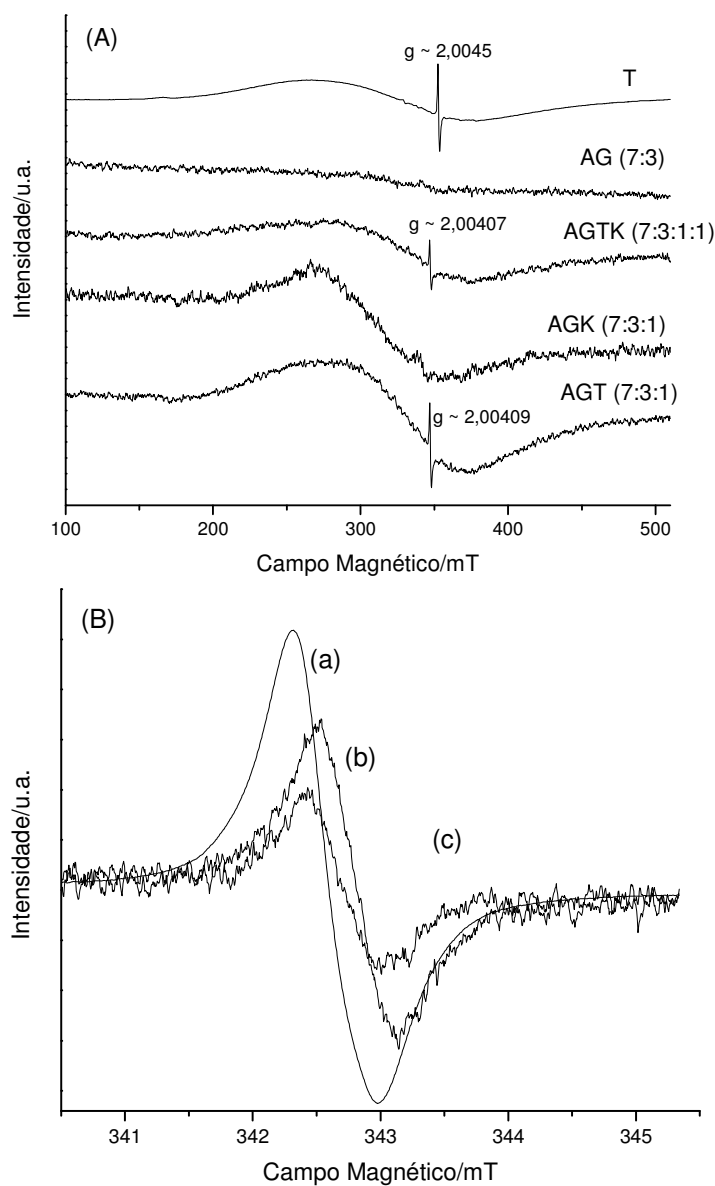
### **3.1.2 Desenvolvimento de material com vistas a ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de potássio utilizando torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio**

Muitas pesquisas baseadas na produção e desenvolvimento de novos fertilizantes de liberação lenta que podem ser aplicados em diversas culturas vêm sendo desenvolvidas (JACOBS, 2005; BANSIWAL, 2006; FUKAMACHI, 2007b; WU, 2008). Neste estudo propõe-se o desenvolvimento de um material com vistas a ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de potássio utilizando como matriz a torta de mamona. O fertilizante desenvolvido foi plastificado com amido e glicerol, por serem materiais biodegradáveis, de baixo custo e subprodutos de processos industriais. O material foi prensado e aquecido até 152 °C. O procedimento de obtenção do fertilizante está descrito no item: *preparação do material desenvolvido*.

A fraca interação do íon  $K^+$  com os componentes do solo faz com que este macronutriente seja facilmente lixiviado e pouco absorvido pelas plantas (MANGRICH et al., 2001; YAMADA e ROBERTS, 2005). Com isso, o desenvolvimento de um fertilizante que possa liberar o íon  $K^+$  lentamente é de grande interesse agrônômico.

Por espectroscopia de EPR verifica-se a presença dos RLO somente nas amostras que contêm torta de mamona (Figura 17), o que já seria esperado. No entanto, ao serem considerados os parâmetros de EPR (Tabela 2) verifica-se que a adição de amido, glicerol e de sulfato de potássio à torta diminuem tanto os valores de spins  $g^{-1}$ , quanto do fator-g e largura de linha ( $\Delta H$ ), por efeito de diluição da amostra e recombinação de radicais livres orgânicos. As amostras de AG e AG<sub>K</sub> não apresentam sinal por espectroscopia de EPR e por isso não são apresentados os parâmetros para estas amostras. Isso pode ser explicado pela possibilidade de recombinação dos RLO e pelo aumento da umidade das amostras. Mesmo o amido e o sulfato de potássio apresentando baixa higroscopicidade (ALCARDE,

1992), estes parâmetros podem afetar no decréscimo da concentração dos RLO, pela recombinação dos radicais causados pelo aumento da mobilidade molecular (NOVOTNY, et al, 2002).



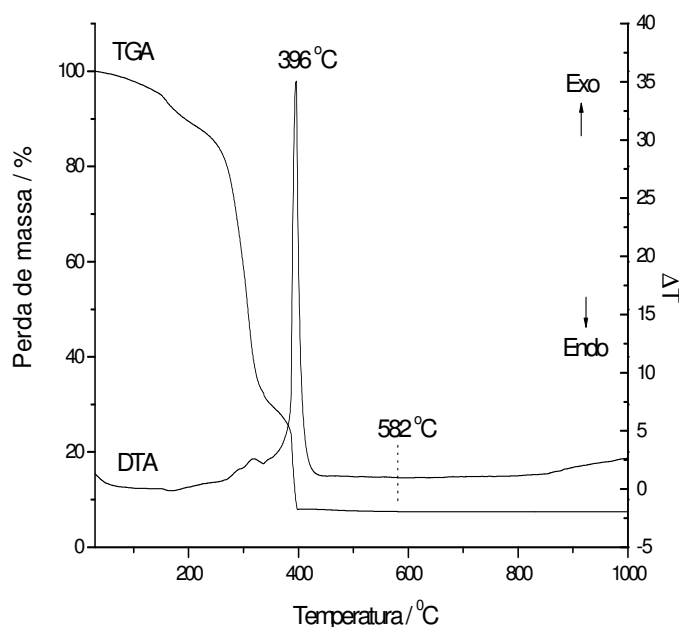
**Figura 17.** Espectros de EPR (A) em 500 mT e (B) em 5 mT: (a) T, (b) AGT 7:3:1 e (c) AGTK 7:3:1:1.

**Tabela 2**

Parâmetros de EPR para a T, AG, AGT, AGTK e AGK

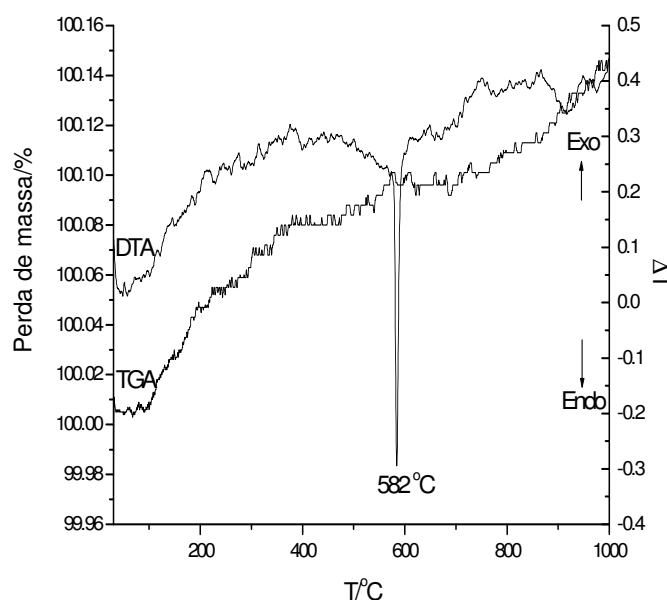
Amostra	Spins $g^{-1}$	g-factor	$\Delta H$ (mT)
T	$5,38 \times 10^{16}$	2,0045	0,67
AGT	$1,54 \times 10^{15}$	2,00409	0,61
AGTK	$1,03 \times 10^{15}$	2,00407	0,57

A curva de análise térmica (TGA/DTA) apresentada na Figura 18 indica decomposição térmica do fertilizante, em atmosfera oxidante de  $O_2$ , com a presença de três patamares. O primeiro patamar, entre 150 e 250 °C indica a perda de massa proveniente de umidade presente na amostra e da decomposição do glicerol, que ocorre em 213 °C. O segundo patamar entre 250 e 330 °C indica a decomposição do amido (que ocorre em 309 °C). No terceiro patamar, entre 330 e 400 °C observa-se o fim da degradação da amostra, com um pico exotérmico intenso em 400 °C, com massa residual em torno de 8%. Destes, 5,49 % são devidos a óxidos de potássio provenientes do sulfato de potássio adicionado ao material e como constituinte natural da torta de mamona. Os restantes 2,51 % são correspondentes aos demais óxidos presentes na matriz (torta de mamona), tais como óxidos de  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , anteriormente determinados por XRF.



**Figura 18.** Curvas de TGA/DTA de AGT<sub>K</sub>.

Ainda foram feitas análises de TGA/DTA para o  $K_2SO_4$  puro, que apresenta pico endotérmico em  $582\text{ }^\circ\text{C}$ , o qual é atribuído ao ponto de fusão do  $K_2SO_4$ , que também deveria estar presente na amostra acima (Figura 18). Mesmo expandindo a escala, esse pico não é visível, isso seria uma evidência de que a amostra de  $AGT_K$  não tem  $K_2SO_4$ . No entanto, como foi possível quantificar a presença de íons  $K^+$  no estudo de liberação do potássio (Figura 19) sugere-se que o  $K_2SO_4$  esteja ionizado no meio da amostra. Já o aumento da massa observada na Figura 19 se deve à flutuação da amostra e também indica que todo o sulfato de potássio da amostra continua presente mesmo atingindo a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

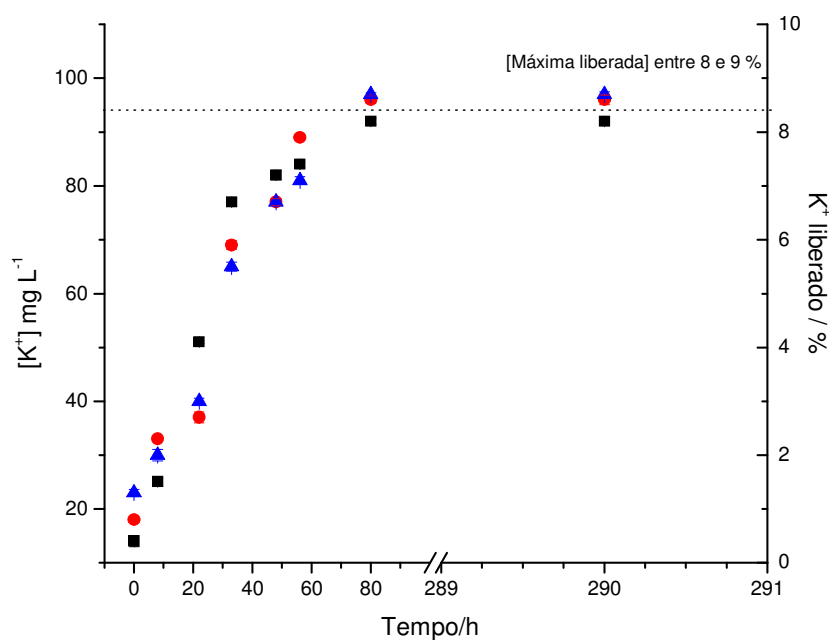


**Figura 19.** Curvas de TGA/DTA do  $K_2SO_4$ .

Foram realizados testes de lixiviação para verificar a liberação gradual do íon  $K^+$  em solução sem que houvesse rápida decomposição do material plastificante formado pelo aquecimento do amido e do glicerol, quando em contato com a água, os quais revestem a matriz orgânica e o sulfato de potássio. Constatou-se que com 80 horas de lixiviação atingiu-se o equilíbrio na liberação de íons  $K^+$  onde 7,74, 8,17 e 7,69 % das massas de  $K^+$ , respectivamente, adicionadas às soluções de  $H_2O$ , ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ) e  $HCl$  ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ) foram liberadas na solução (Figura 20). Monitorando-se o sistema



durante 290 horas não se percebeu modificação na concentração de íons  $K^+$  na solução. A solubilidade do  $K_2SO_4$ , a 25 °C, é de 12 g (100 g<sup>-1</sup>) em  $H_2O$ . No caso do fertilizante AGT<sub>K</sub> a concentração máxima de  $K_2SO_4$  foi de 0,65 g (100 g<sup>-1</sup>) de  $H_2O$ , pelo menos 11 vezes menor do que a quantidade necessária para atingir a capacidade de saturação da solução.



**Figura 20.** Liberação de  $K^+$  através de Fotometria de Chama de AGTK a 25 °C de (●) AGT<sub>K</sub> +  $H_2O$ , (▲) AGT<sub>K</sub> + ácido cítrico (aq) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (■) AGT<sub>K</sub> + HCl (aq) 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Nesta etapa do trabalho foi desenvolvido fertilizante de liberação lenta de potássio a partir da torta de mamona. Os testes de lixiviação demonstraram que de fato há liberação gradativa de  $K^+$ , verificando-se que o equilíbrio do sistema foi atingido após 80 horas de lixiviação. A liberação de  $K^+$  ocorre de forma equivalente nos três ambientes. Observa-se que aproximadamente 92% da massa de potássio contida na formulação do fertilizante não foi liberada mesmo após 290 horas de lixiviação, sugerindo que sua disponibilização irá ocorrer pela ação dos micro-organismos do solo, caracterizando-o, conforme Liang e Liu (2006) como um fertilizante de segunda classe.

### **3.2 DESENVOLVIMENTO DE CONDICIONADORES DE SOLO A PARTIR DA PIRÓLISE EM BAIXAS TEMPERATURAS DA TORTA DE MAMONA E DO FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA DE POTÁSSIO**

O desenvolvimento de um novo fertilizante baseado na plastificação de torta de mamona enriquecida com sulfato de potássio pelo uso de amido e glicerol foi estudado (AGT<sub>K</sub>). Desta forma, surgiu o interesse em verificar o comportamento deste material após processo de pirólise em baixas temperaturas (até 500 °C). Isso porque, de acordo com Lehmann et al. (2006) e Novotny et al. (2008), o uso de material carbonizado atua como eficiente condicionador de solo semelhante às Terras Pretas de Índios da Amazônia, aumentando a concentração de matéria orgânica do solo o que é de interesse agrônomo, sendo uma maneira eficiente de seqüestro de carbono. A torta de mamona e o fertilizante foram carbonizados parcialmente. Neste processo, verificou-se que a torta de mamona quando carbonizada parcialmente rende aproximadamente 38 % de “biochar”, 39 % de bioóleo e 23 % de biogases. Estes valores foram calculados em triplicata a partir da massa inicial da torta.

Estudos por FTIR permitem a identificação de diversos grupos funcionais (Tabela 3) devidos às bandas de absorção verificadas nas amostras carbonizadas de torta de mamona, no fertilizante e nos controles carbonizados apresentados nas análises de FTIR (Figura 21).

Após o processo de pirólise em baixas temperaturas verifica-se que as bandas de absorção de C=C e C=N, características de lignina e proteínas na região de 1650-1515 cm<sup>-1</sup>, de quinonas na região de 1850-1540 cm<sup>-1</sup>, bandas de celulose e proteínas na região entre 3400-3060 desaparecem completamente após o processo de carbonização, o que seria esperado. Já as bandas de absorção entre 1200-666 cm<sup>-1</sup> características de estruturas aromáticas ainda são observadas. Isso porque todo processo de pirólise em baixas

temperaturas pode gerar estruturas aromáticas, visto que a lignina – molécula precursora dos ácidos húmicos – bem como muitas proteínas apresentam base estrutural aromática (ARTZ, 2008).

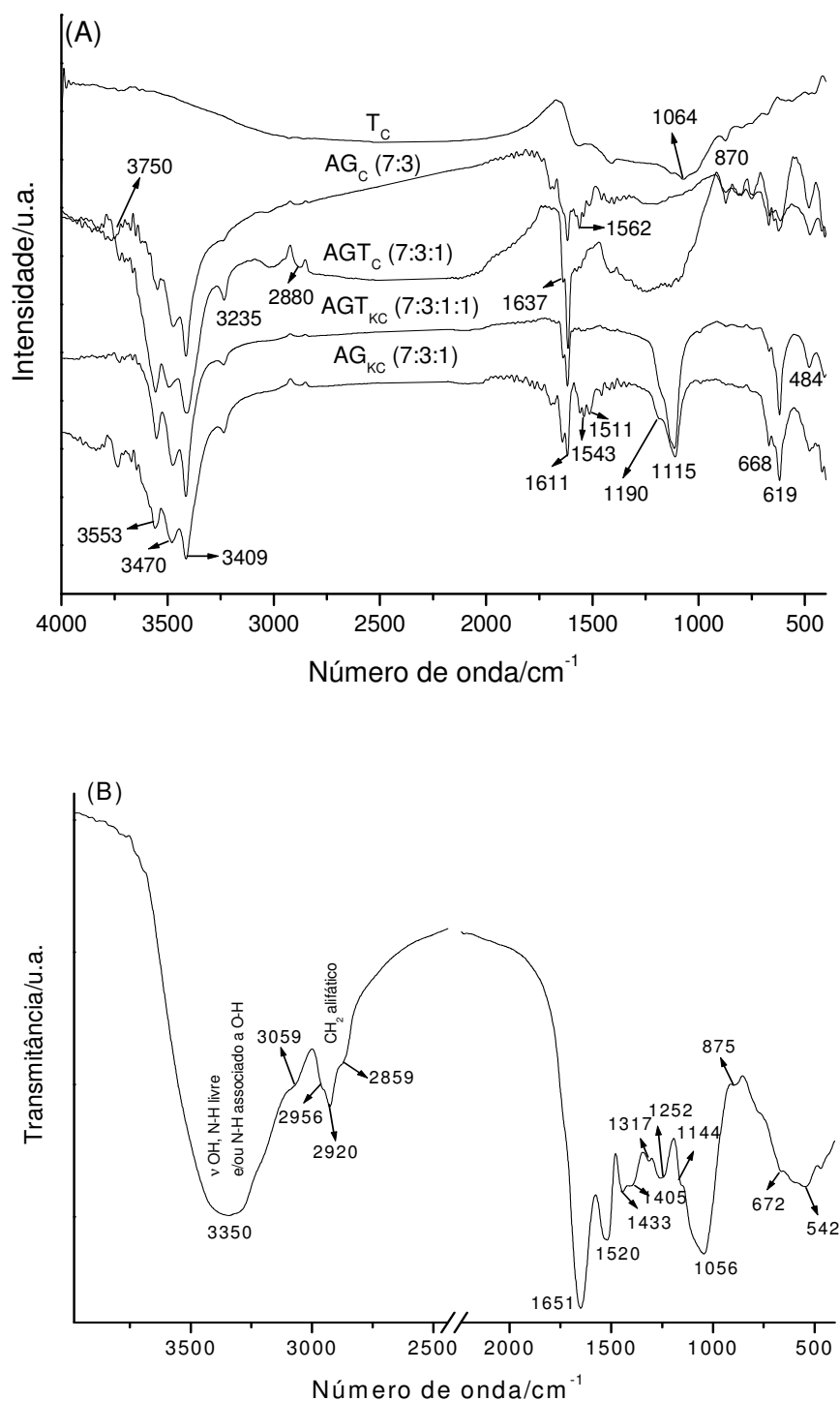
**Tabela 3**

Atribuição das principais bandas de absorção descritas por FTIR para a torta de mamona ( $T_C$ ), o fertilizante ( $AGT_{KC}$  (7:3:1:1)) e os controles  $AGT_C$  (7:3:1),  $AGT_{KC}$  (7:3:1:1) e  $AG_{KC}$  (7:3:1)

Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuição	Caracterização
3750-3235	$\nu$ O-H	Amido e glicerol <sup>a</sup>
2880	$\nu_s$ C-H (estiramento simétrico) e $\nu_{as}$ C-H (estiramento assimétrico) de $CH_2$ e $CH_3$	Grupos alquila presentes no amido e glicerol <sup>a, c, d</sup>
1637-1611	$\nu$ C-C, $\nu$ C-N de aromáticos $\nu$ C=C	Sistemas aromáticos homocíclicos e/ou heterocíclicos presentes na torta <sup>c, d</sup>
1637-1411	$\nu$ C=O	Carboxilatos provenientes de matéria orgânica presentes na torta <sup>a</sup>
1115-1090	$\nu$ $SO_4^{2-}$	Sulfato proveniente do $K_2SO_4$ <sup>b</sup>
1064	$\nu$ C-C, $\nu$ C=C	Aromáticos formados durante o processo de carbonização <sup>a</sup>
870	$\delta$ C-H de aromáticos	
668-619	$\nu$ $SO_4^{2-}$	Sulfato proveniente do $K_2SO_4$ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Silverstein, 1968; <sup>b</sup> Nakamoto, 1970; <sup>c</sup> Artz, 2008; <sup>d</sup> Coccozza, 2003.

De acordo com Novotny e colaboradores (2007) a formação de carbono pirogênico é um fator que contribui para a fertilidade do solo e seqüestro de carbono. O carbono pirogênico é resistente à oxidação térmica, química, bioquímica e fotoquímica. A contribuição dele na fertilidade do solo é função dos processos de carbonização visto que os produtos obtidos devem apresentar parte interna formada de carbono inorgânico (grafítico) e parte externa superficial de estruturas orgânicas funcionalizadas (NOVOTNY et al., 2007). A banda em  $542\text{ cm}^{-1}$  devida à vibração  $\nu$  S-S na torta de mamona (Figura 21B) diminui sua intensidade após a carbonização (Figura 21A). Isso é confirmado por XRF, onde se pode observar que o percentual em massa em termos de  $SO_3$  diminui de  $13\text{ g kg}^{-1}$  na torta de mamona para  $2\text{ g kg}^{-1}$  na torta de mamona carbonizada. Também se observa a presença de banda em  $484\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo deformação,  $\delta$  O-P-O (NAKAMOTO, 1970) ou Si-O e/ou Si-O-Fe (NAYAK e SINGH, 2007).



**Figura 21.** Espectros de FTIR normalizados para as amostras  $T_c$ ,  $AGT_{kc}$ ,  $AG_c$ ,  $AGT_c$  e  $AG_{kc}$  (A) e torta de mamona antes do processo de carbonização (B).

Observa-se por XRF (Tabela 4) que após a carbonização a proporção em massa em termos de  $P_2O_5$  aumenta de 18 g kg<sup>-1</sup> na torta de mamona para 41 g kg<sup>-1</sup> na torta de mamona carbonizada. Verifica-se ainda, por FTIR, que as bandas entre 3750-3235 aparecem apenas nas amostras que contém amido e glicerol, devido às vibrações dos

grupos OH presentes (KIZIL, 2002). Também há presença de grupos alquila na região de  $2880\text{ cm}^{-1}$ , aromáticos entre  $1637\text{-}1611$ ,  $1064$  e  $870\text{ cm}^{-1}$  e carboxilatos entre  $1637\text{-}1411$  (KAISER, 1997; RUAAU, 1997; CHOROVER, 2001; HOWE, 2002).

Cabe mencionar que mesmo após o processo de pirólise a baixas temperaturas no material desenvolvido, com vistas a ser utilizado como fertilizante de liberação lenta ( $\text{AGT}_{\text{KC}}$ ), o  $\text{K}_2\text{SO}_4$  continua presente no material. Com isso, observa-se que a adição de sulfato de potássio provoca formação de duas bandas finas em  $619\text{ cm}^{-1}$  (maior intensidade) e  $668\text{ cm}^{-1}$  (menor intensidade) e nas regiões de  $1190$  e  $1115\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à presença de sulfato proveniente do  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nas amostras (NAKAMOTO, 1970).

Pela comparação das amostras controle  $\text{AG}_{\text{C}}$  e  $\text{AGT}_{\text{C}}$  observa-se que a adição da torta de mamona provoca aumento na intensidade de sinal no duplete em  $1611\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$ , região atribuída à presença de sistemas aromáticos homocíclicos e/ou heterocíclicos (COCOZZA, 2003; ARTZ, 2008). Observa-se que no duplete entre  $1611$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$  da amostra controle  $\text{AG}_{\text{C}}$  quando há adição da torta de mamona, amostra  $\text{AGT}_{\text{C}}$ , ocorre intensificação de sinal da banda em  $1611\text{ cm}^{-1}$  e que ao ser adicionado sulfato de potássio para o desenvolvimento do fertilizante,  $\text{AGT}_{\text{KC}}$ , esta mesma banda diminui sua intensidade. Se a amostra não contiver a torta de mamona, amostra  $\text{AG}_{\text{KC}}$ , essas bandas têm praticamente a mesma intensidade.

A análise por XRF foi realizada para determinar a composição na forma de óxidos dos elementos presentes na torta de mamona, no fertilizante e nas amostras controle, após o processo de carbonização. Na torta de mamona carbonizada e na não carbonizada se verifica a presença dos óxidos dos macronutrientes fósforo, potássio, cálcio e enxofre na constituição do material (Tabela 4), os quais desempenham importante papel nutricional em termos agrônômicos. O mesmo comportamento é observado nas amostras dos controles  $\text{AG}_{\text{C}}$  e  $\text{AGT}_{\text{C}}$ , indicando que o amido e o glicerol funcionam apenas como plastificantes no processo de desenvolvimento do fertilizante.

**Tabela 4**

Concentrações de diferentes elementos (expressa na forma de óxidos) obtidos a partir das amostras de torta de mamona, do fertilizante e das amostras controle determinados por espectrometria de XRF

Amostras	g kg <sup>-1</sup> *							
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl
T <sup>a</sup>	18	13	13	12	9	3	1	1
T <sub>C</sub> <sup>b</sup>	41	2	24	48	48	3	6	3
AG <sub>C</sub> (7:3) <sup>c</sup>	2,2	0,3	1	0,5	1,3	0,2	1	ND
AGT <sub>C</sub> (7:3:1) <sup>d</sup>	9,4	1,9	5	9,4	8,4	0,6	1,9	0,1
AG <sub>KC</sub> (7:3:1) <sup>e</sup>	1,7	115,2	0,3	155,1	1	ND	1,3	ND
AGT <sub>KC</sub> (7:3:1:1) <sup>f</sup>	5,8	103	2,6	136,5	3,8	0,4	0,7	0,3

Também foram determinados em quantidades traços os óxidos de MnO e Rb<sub>2</sub>O; ND = não determinada;

\* Limite de detecção  $\geq 0,1$  g kg<sup>-1</sup>.

Observa-se ainda, na Tabela 4, que a composição, em g kg<sup>-1</sup>, da torta de mamona após pirólise parcial provoca a concentração, e conseqüente aumento, no teor em massa dos óxidos dos elementos essenciais fósforo, silício, potássio, cálcio e ferro e sutil decréscimo nas concentrações de enxofre, devido à volatilização deste elemento presente na constituição da torta de mamona na forma protéica. Justifica-se a diminuição da concentração de enxofre em termos de óxidos, nas amostras de T e T<sub>C</sub> devido à volatilização de compostos como o gás H<sub>2</sub>S. Já a volatilização de compostos contendo sulfato ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C, sendo observado na TGA/DTA do K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que a massa desta amostra manteve-se praticamente inalterada, indicando que o enxofre não foi perdido na forma volátil.

Não foram realizadas análises por XRF das amostras controle e do fertilizante antes do processo de pirólise parcial. Isso porque a carbonização mantém os nutrientes sobre a matriz carbonizada, o que é observado por espectrometria de XRF da torta de mamona. Isso contribui no processo de liberação lenta dos nutrientes na matriz do solo (LEHMANN, et al, 2006) o que é de grande interesse em termos agrônômicos (NOVOTNY, et al, 2007; NOVOTNY, 2008).

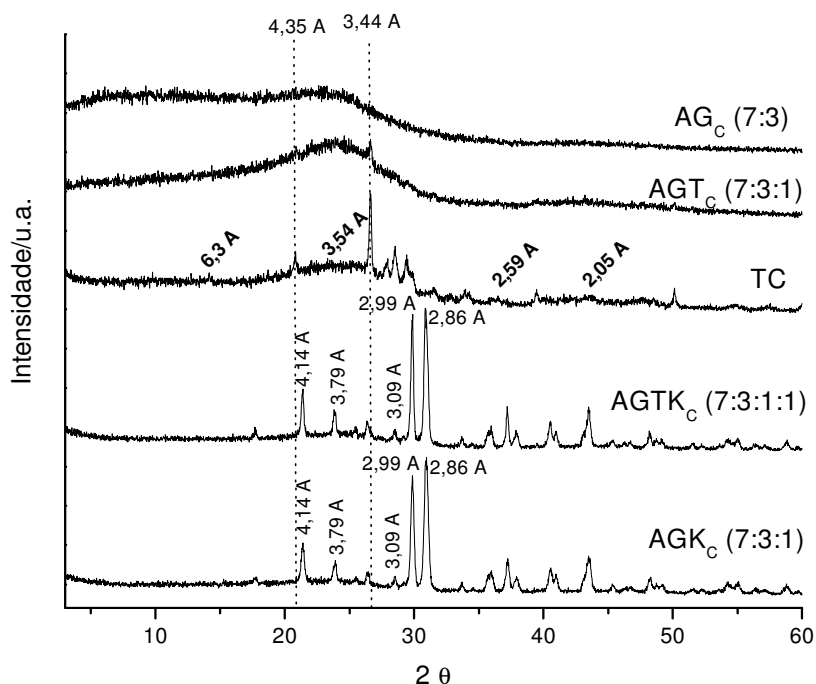
Os resultados obtidos experimentalmente, através da comparação entre os ensaios de lixiviação, acompanhados por fotometria de chama do fertilizante enriquecido com

sulfato de potássio antes e após a pirólise em baixa temperatura, também evidenciam uma menor liberação de nutrientes da matriz carbonizada.

A comparação entre as amostras controle de AG<sub>C</sub> e AG<sub>KC</sub> mostra que há aumento na concentração de enxofre e potássio. Com isso, ao serem comparadas as amostras controle de AG<sub>KC</sub> e o fertilizante AGT<sub>KC</sub> observa-se que há aumento na concentração de fósforo, devido à presença deste nutriente na planta, bem como de cálcio, nutriente essencial às plantas. Há também diminuição das concentrações de enxofre, provenientes do enxofre da torta de mamona e não do sulfato de potássio, ocorrendo por volatilização na forma de sulfetos. Já o decréscimo das concentrações dos óxidos de potássio e ferro se deve ao efeito da diluição do material (AG<sub>KC</sub> (7:3:1) e AGT<sub>KC</sub> (7:3:1:1)).

Observa-se no difratograma da Figura 22 que a amostra de torta de mamona carbonizada possui picos de difração em 4,35 e 3,44 que podem ser atribuídos a presença de SiO<sub>2</sub> e AlPO<sub>4</sub>. Como por XRF observou-se a presença dos óxidos de silício (24 g kg<sup>-1</sup>) e alumínio (3 g kg<sup>-1</sup>) é possível que estes picos de difração devam-se a presença destas espécies. A torta de mamona carbonizada ainda apresenta característica de estrutura de carbono amorfo, também denominado de “graphite like”, com picos de difração em regiões próximas a 3,54 e 6,31 Å (Watanabe, et al., 1997; Kawaguchi et al., 2008) ou ainda em regiões próximas 2,59 e 2,05 Å (Li, et al., 2004).

Quanto ao fertilizante desenvolvido, devido à quantidade de amido e glicerol adicionados para o processo de plastificação, observam-se picos de difração característicos do sulfato de potássio em 4,22, 3,79, 3,09 e 2,99 Å, determinados por comparação com o padrão 5-0613 da base de dados do JCPDS (International Center for Diffraction Data<sup>®</sup>), demonstrando que o sulfato de potássio mantém-se retido na matriz do fertilizante corroborando com a alta concentração de potássio determinada por XRF, o que é importante no que diz respeito à liberação do potássio na matriz do solo.



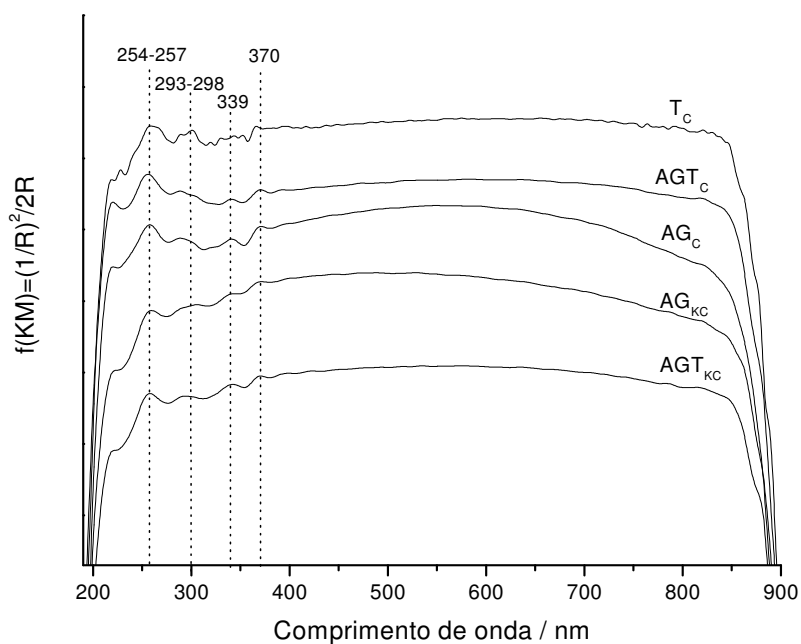
**Figura 22.** Difratomogramas de raios-X do fertilizante e das amostras controle.

Por espectroscopia de DRUV-VIS sabe-se que a aplicação da função Kubelka-Munk definida por  $f(KM) = (1-R)^2/2R$  é utilizada no estudo para materiais opticamente espessos onde mais de 50% de luz é refletida e menos de 20% é transmitida, onde  $R$  é a refletância (KUBELKA e MUNK, 1931). Em seguida é aplicada a segunda derivada da função Kubelka-Munk, a qual tem se destacado como uma das mais promissoras dentre as possibilidades da aplicação quantitativa dos dados obtidos por meio da técnica de refletância difusa.

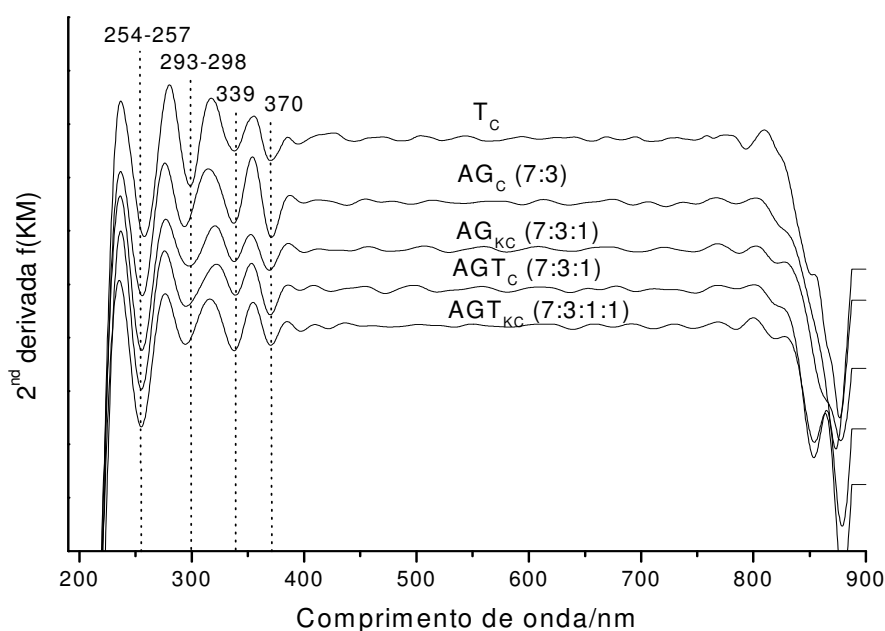
A torta de mamona antes do processo de carbonização contém apenas bandas de transição nas regiões de 280, 293, 330 e 371 nm, enquanto que a torta carbonizada apresenta bandas de transição nas regiões de 257, 298, 339 e 370 nm (Figura 23). Dessa forma, após tratamento matemático, observa-se que as amostras carbonizadas (Figura 24) apresentam bandas de transição entre as regiões de 254 e 370 nm, correspondentes à transferência de carga do ligante para o metal do tipo  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  (TCLM) (SHERMAN, 1985), ou de aromáticos provenientes da pirólise em baixas temperaturas tanto do amido e



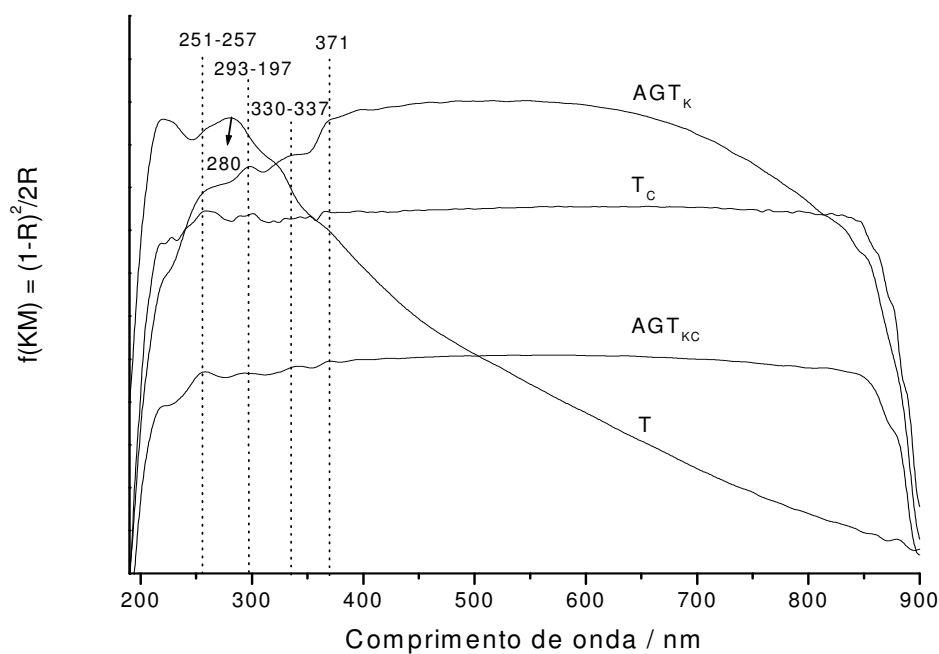
do glicerol quando da torta de mamona (SILVERSTEIN, 1968). As transições na região de 370 nm podem ser atribuídas às transições de campo ligante do  $\text{Fe}^{3+}$  do tipo  $^4\text{A}_1$  ( $^4\text{G}$ ),  $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{E}$  ( $^4\text{D}$ ) (SHERMAN, 1985; FUKAMACHI, 2007b). Estas transições são observadas em maior quantidade nas amostras carbonizadas e podem ser comparadas observando-se a Figura 25 e 26.



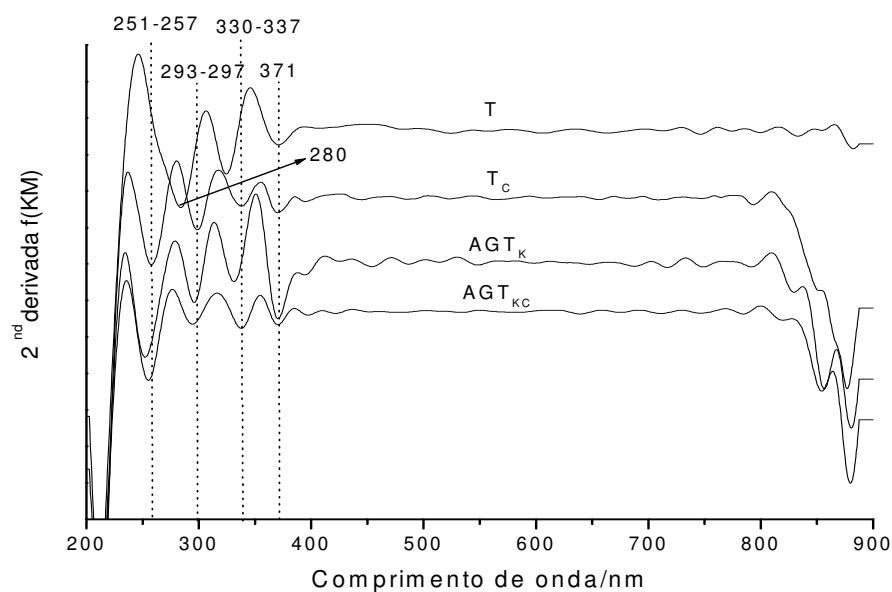
**Figura 23.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas.



**Figura 24.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas após aplicação da segunda derivada da  $f(KM)$ .



**Figura 25.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas e não carbonizadas.



**Figura 26.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras carbonizadas e não carbonizadas após aplicação da segunda derivada da  $f(KM)$ .

Dessa forma, por DRUV-VIS observa-se que a pirólise em baixas temperaturas além de provocar aumento no número de bandas de transição eletrônica, também provoca deslocamento das bandas para o azul, isto é, indicando deslocamento da região de absorção

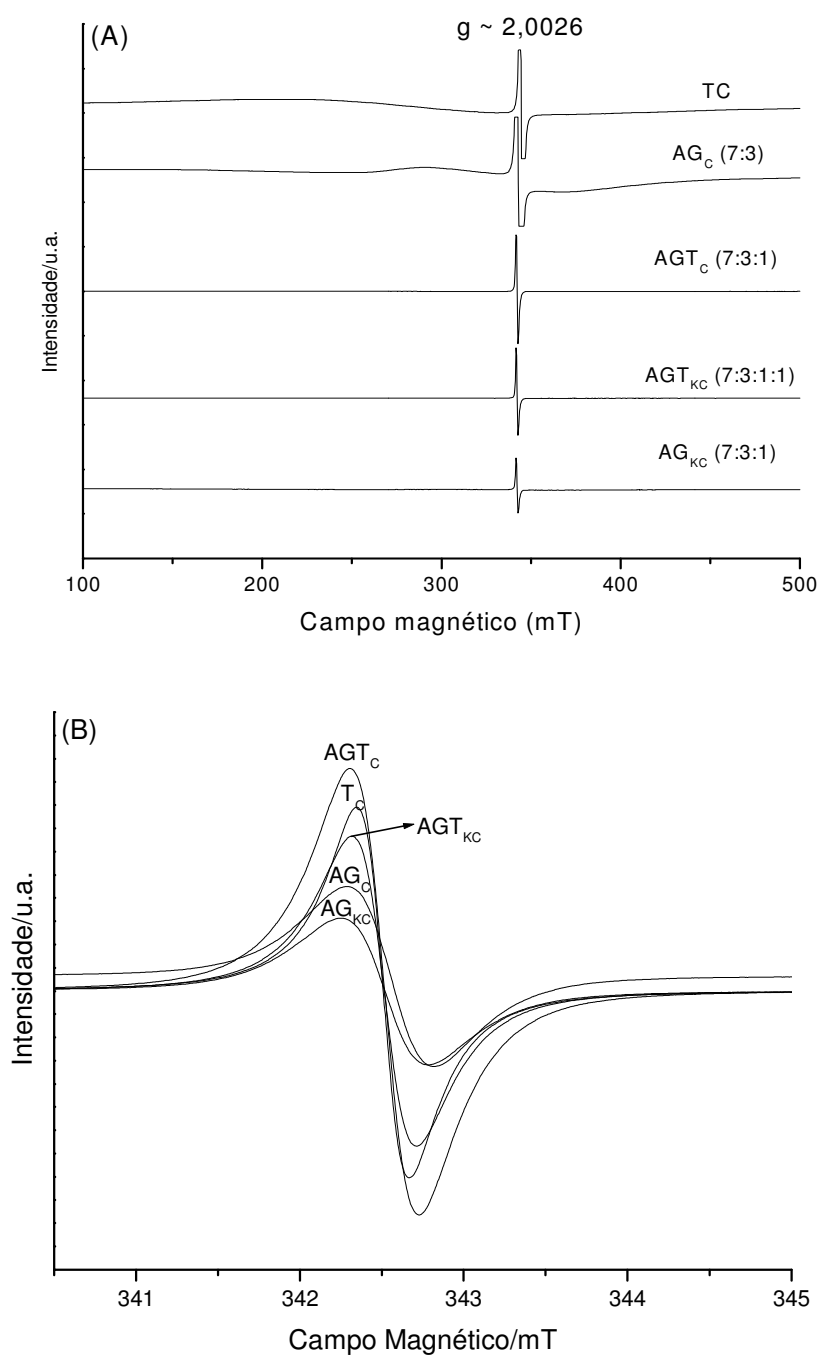
para menores comprimentos de onda. Logo, pode-se dizer que a carbonização concentra os óxidos presentes nas amostras, o que já foi verificado quantitativamente por XRF para os elementos presentes.

A presença de RLOs, na torta de mamona carbonizada apresenta fator  $g = 2,0027$  (Figura 27). Sendo que, com a adição de amido e glicerol à torta o fator  $g$  praticamente permaneceu o mesmo,  $g = 2,0026$ , assim como quando houve adição de amido, glicerol e sulfato de potássio à torta,  $g = 2,0026$ .

De acordo com Yordanov et al. (2001) a presença de sinal de radical livre orgânico na região de  $g = 2,003$  é característica de espécies aromáticas e conforme observado na Tabela 5, correlaciona os teores de spins  $g^{-1}$  da torta de mamona e do fertilizante carbonizados e não carbonizados. Há aumento da concentração dos RLO com o processo de carbonização o que de acordo com Jones et al. (2004) é evidência de que a fração significativa (99,63% para a torta e 99,996 % para o fertilizante, que correspondem a razão entre a concentração dos RLO antes e após a carbonização do material) dos elétrons desemparelhados dos RLO gerados está associada com os átomos de carbono pirogênico, grafítico e/ou aromático (MARTIN-NETO, et al 1996). Estas foram provavelmente produzidas no processo de pirólise em baixas temperaturas da torta de mamona, o que contribui para o uso deste material como condicionador de solo, aumentando o teor matéria orgânica do solo.

**Tabela 5**  
Parâmetros de EPR obtidos do estudo das amostras

Amostra	Spins $g^{-1}$	Fator $g$	$\Delta H$ (mT)
T <sub>C</sub>	$1,45 \times 10^{19}$	2,0027	0,32
AG <sub>C</sub>	$3,06 \times 10^{19}$	2,0026	-
AGT <sub>C</sub>	$1,78 \times 10^{19}$	2,0026	0,43
AGT <sub>KC</sub>	$2,42 \times 10^{19}$	2,0026	0,39
AG <sub>KC</sub>	$2,14 \times 10^{19}$	2,0026	0,52
T	$5,38 \times 10^{16}$	2,0045	0,67
AGT <sub>K</sub>	$1,03 \times 10^{15}$	2,0041	0,57



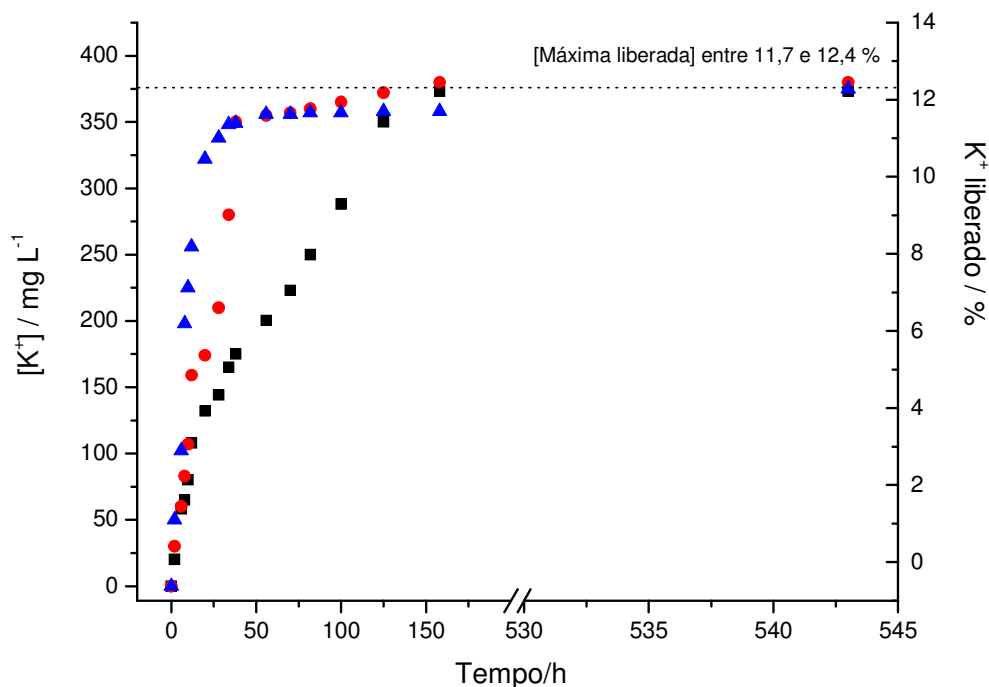
**Figura 27.** Espectros de EPR para as amostras carbonizadas, em (A) em 500 mT e (B) em 5 mT .

Ainda relacionado à espectroscopia de EPR, pode ser observado que a carbonização provoca decréscimo no valor do fator  $g$  de 2,0054 (T) para 2,0027 ( $T_c$ ), enquanto que para

o fertilizante de potássio o fator  $g$  passa de 2,0041 ( $AGT_K$ ) para 2,0026 ( $AGT_{KC}$ ) (Tabela 5). Essa diminuição do valor no fator- $g$ , associada à diminuição da largura de linha e aumento da concentração de RLO (Tabela 5), indica que a carbonização levou à termodecomposição de grupos oxigenados sobre os quais se localizavam os elétrons desemparelhados, e que, provavelmente, ligava-se a íons metálicos. Os menores valores do fator  $g$  com menores larguras de linha confirmam a produção de material com estrutura aromática condensada, com RLO cujos elétrons desemparelhados encontram-se delocalizados sobre átomos de carbono (NOVOTNY et al, 2002; NOVOTNY et al, 2006). A diminuição da largura de linha pode estar associada à termodecomposição de estruturas mais complexas (diferentes estruturas paramagnéticas com pequenas variações no fator- $g$  resultando em um envelope de sinais de ressonância – alargamento não homogêneo) e a geração de estruturas mais homogêneas (NOVOTNY et al, 2002; NOVOTNY et al, 2006).

A incorporação do material carbonizado à biomassa terrestre pode servir como alternativa para o sequestro do  $CO_2$  atmosférico, o que é observado em trabalhos desenvolvidos por Lehmann et al., (2006), os quais discutem que após 100 anos o material orgânico carbonizado permanece em cerca de 40% enquanto que a matéria orgânica natural, não carbonizada, é totalmente mineralizada, com retorno do  $CO_2$  para a atmosfera, em cerca de 10 anos. Este tipo de condicionador de solo se assemelha às Terras Pretas de Índio da Amazônia, altamente ricas em matéria orgânica recalcitrante (NOVOTNY, 2007).

Como o interesse do trabalho também é avaliar se o fertilizante desenvolvido apresenta lenta liberação de potássio, ensaios de lixiviação com detecção do potássio por fotometria de chama foram realizados. Os testes de lixiviação demonstraram que de fato há liberação gradativa de íons  $K^+$  nas diferentes soluções (Figura 28).



**Figura 28.** Liberação de K<sup>+</sup> através de Fotometria de Chama de AGT<sub>KC</sub> a 25 °C de: AGT<sub>KC</sub> + H<sub>2</sub>O (■), AGT<sub>KC</sub> + ácido cítrico (aq) 0,1 mol L<sup>-1</sup> (●) e AGT<sub>KC</sub> + HCl (aq) 0,1 mol L<sup>-1</sup> (▲).

Verifica-se na Figura 28 que com 158 horas de lixiviação atingiu-se o equilíbrio na liberação de íons K<sup>+</sup> onde 12,16, 12,39 e 11,67 % das massas do íon K<sup>+</sup> contidos nos materiais adicionados às soluções de H<sub>2</sub>O, ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foram liberados na solução, respectivamente. A granulometria do material analisado foi de 200 mesh. A liberação de K<sup>+</sup> ocorre de forma equivalente nos três meios. Observou-se que aproximadamente 88 % da massa de potássio contida na formulação do fertilizante não foi liberada mesmo após 543 horas em nenhuma das soluções de lixiviação, o que é um resultado significativo, isso porque a amostra de fertilizante carbonizado utilizada para os experimentos apresentava maior área superficial que o fertilizante que não passou pelo processo de carbonização (reportado no item 3.1.2). Esses valores foram calculados a partir dos dados experimentais realizados em triplicata. Espera-se que a disponibilização do potássio irá ocorrer lentamente pela ação dos micro-organismos do solo.

### **3.3 FUNCIONALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA TORTA DE MAMONA APÓS PIRÓLISE A BAIXAS TEMPERATURAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE CONDICIONADORES DE SOLO**

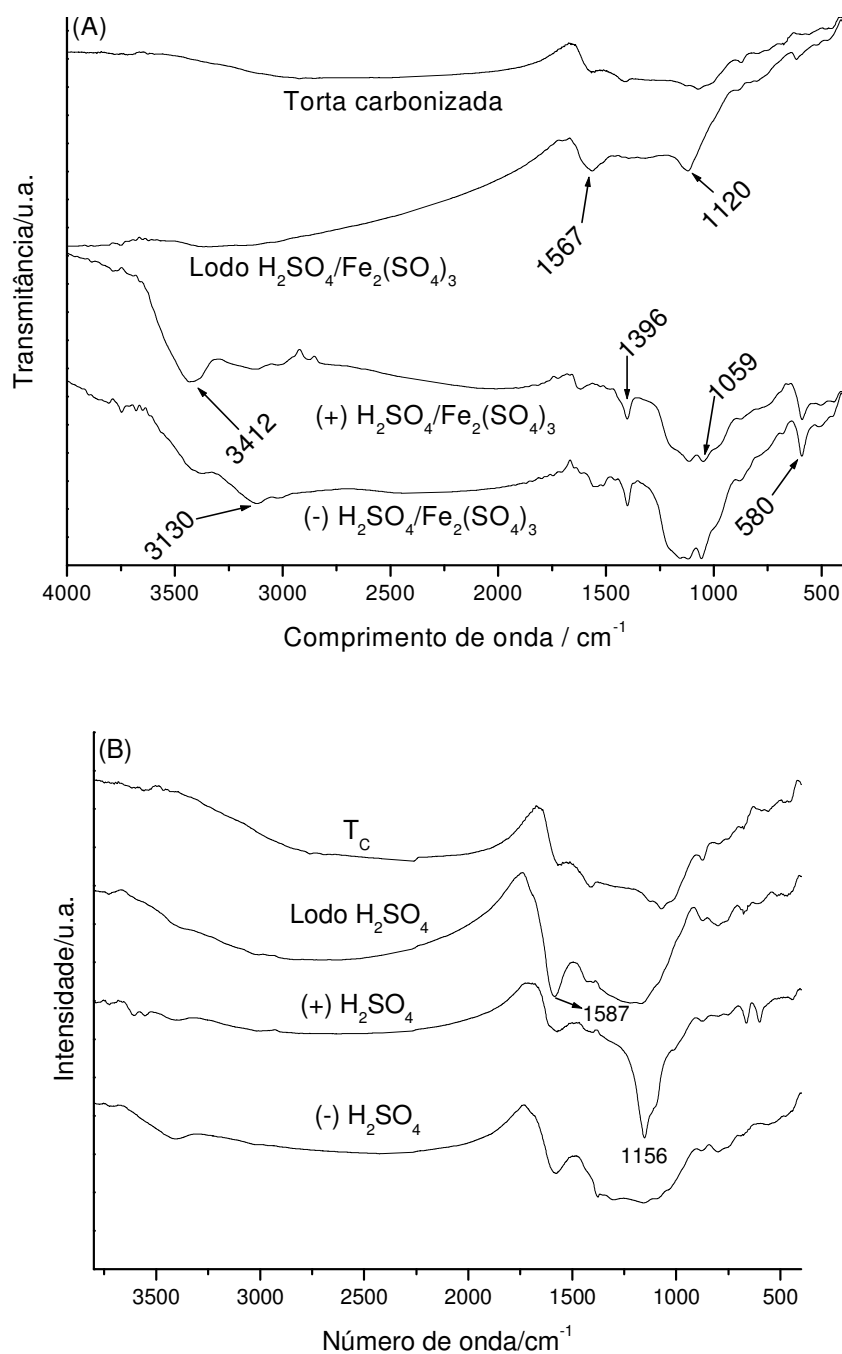
O carvão desenvolvido por pirólise parcial em baixas temperaturas da torta de mamona passou por funcionalização eletroquímica com a finalidade de aumentar o teor de funções orgânicas na periferia do material. A partir de pesquisas realizadas por Patil et al (2006) há influência de íons ferro em processos de eletro-oxidação sobre carvões. A terceira etapa deste trabalho visa à utilização de nitrato e sulfato férrico como espécies capazes de promover a funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada.

O grupo internacional de estudos sobre o “biochar” (IBI) diz ainda que o desenvolvimento de material carbonizado tem como objetivo contribuir na qualidade dos solos, minimizar os efeitos antropogênicos reduzindo emissões de gases estufa e carbono atmosférico e melhorar a qualidade da água pela retenção de agroquímicos na matriz carbonizada.

#### **3.3.1 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada utilizando ácido sulfúrico e sulfato férrico**

Foram realizados testes eletroquímicos para funcionalização da torta de mamona apenas utilizando ácido sulfúrico. No entanto, não foram observadas alterações significativas da matriz carbonizada nem por FTIR nem por espectroscopia de EPR no que se refere à formação de complexos de ferro. Ao contrário do que acontece durante a funcionalização em presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}/0,125 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após a reação eletroquímica, o material obtido foi lavado com água abundante até  $\text{pH} \sim 7,00$ . Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

As análises realizadas por espectroscopia de FTIR são apresentadas na Figura 29. Verificou-se que após a funcionalização eletroquímica (Figura 29A), utilizando solução contendo ácido sulfúrico e sulfato férrico, em comparação com a torta de mamona carbonizada há formação de bandas de absorção na região de 580 e 1120  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 29.** Espectros de FTIR normalizados para as amostras (A) funcionalizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e em (B) funcionalizadas com  $\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ .



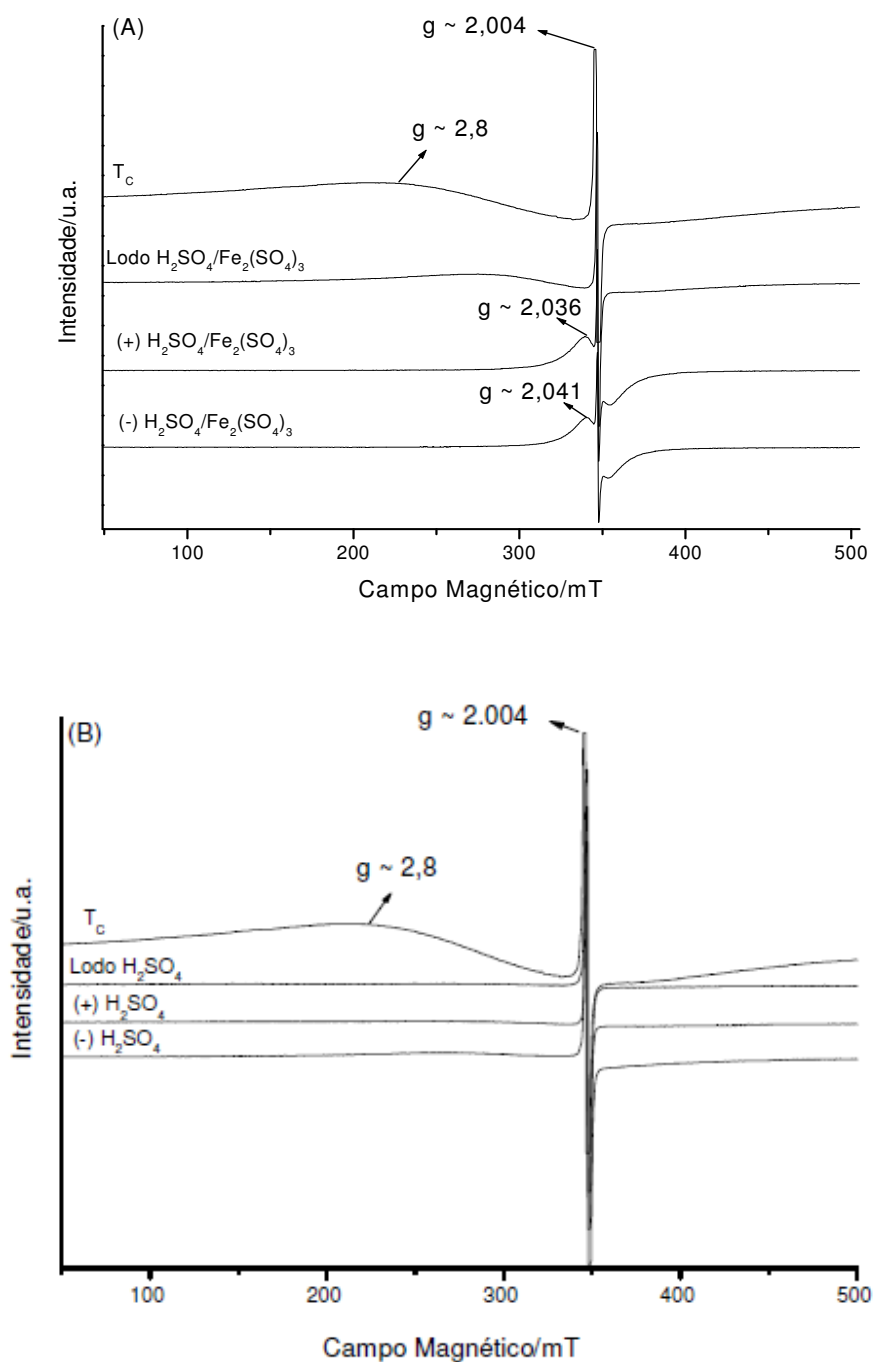
De acordo com Nakamoto (1970) bandas de transição nessas regiões são atribuídas, respectivamente, a estiramento vibracional  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , devido à presença dos íons  $(\text{SO}_4)^{2-}$  em simetria  $T_d$ , isto é, livres, presentes no lodo em presença de ácido sulfúrico.

Também é verificado que a funcionalização eletroquímica promove o surgimento de bandas na região de  $995\text{ cm}^{-1}$  (estiramento vibracional  $\nu_1$ ),  $1059$ ,  $1170$  e  $1105\text{ cm}^{-1}$  (estiramento vibracional  $\nu_3$ ) caracterizando a existência de espécies com simetria  $C_{2v}$  na superfície do cátodo e do ânodo. A presença de espécies com simetria do tipo  $C_{2v}$  indica que provavelmente o íon  $(\text{SO}_4)^{2-}$  apresenta dois oxigênios em ambientes químicos diferentes, resultado de coordenação com estruturas orgânicas ou de complexação com íon ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) utilizado como catalisador (NAKAMOTO, 1970; KAISER, 1997) (Figura 29).

Ainda pode ser dito que a funcionalização eletroquímica é capaz de gerar na superfície dos eletrodos catódico e anódico bandas nas regiões de  $3130$  e  $3412\text{ cm}^{-1}$ , o que evidenciam estiramento vibracional de grupos OH livres (SILVERSTEIN, 1968, HOWE, 2002), o que não é observado na Figura 29B que se refere à funcionalização da torta de mamona na ausência de sulfato férrico, sugerindo que as hidroxilas não sejam resultados de umidade da amostra e sim fruto do processo eletroquímico na presença do catalisador  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Já a banda de absorção presente na região de  $1567$  e  $1587\text{ cm}^{-1}$  é característica de estiramento vibracional de grupos  $\text{C=O}$  de carboxilatos (SILVERSTEIN, 1968, KUBICKI, 1997), o que neste caso é observado em ambos os processos eletroquímicos (Figuras 29A e B). Estes dados sugerem que o processo de funcionalização da torta de mamona carbonizada foi eficiente principalmente na presença de íons ferro em promover a formação de grupos funcionais sobre a matriz pirolisada.

Por espectroscopia de EPR observou-se que o processo eletroquímico não alterou o tipo dos RLO observados. No entanto, foi possível observar a formação de complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  (proveniente de seu uso como catalisador no processo de funcionalização

eletroquímica), caracterizado pela presença das linhas correspondentes aos centros paramagnéticos em  $g = 2,041$  e  $2,036$  apenas na presença de sulfato férrico (Figura 30A). Ainda, as linhas largas observadas em  $g = 2,8$ , na Figura 30, se devem a íons  $\text{Fe}^{3+}$  (6 % em termos de óxidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , determinados por XRF).



**Figura 30.** Espectros de EPR para as amostras (A) funcionalizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e em (B) funcionalizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

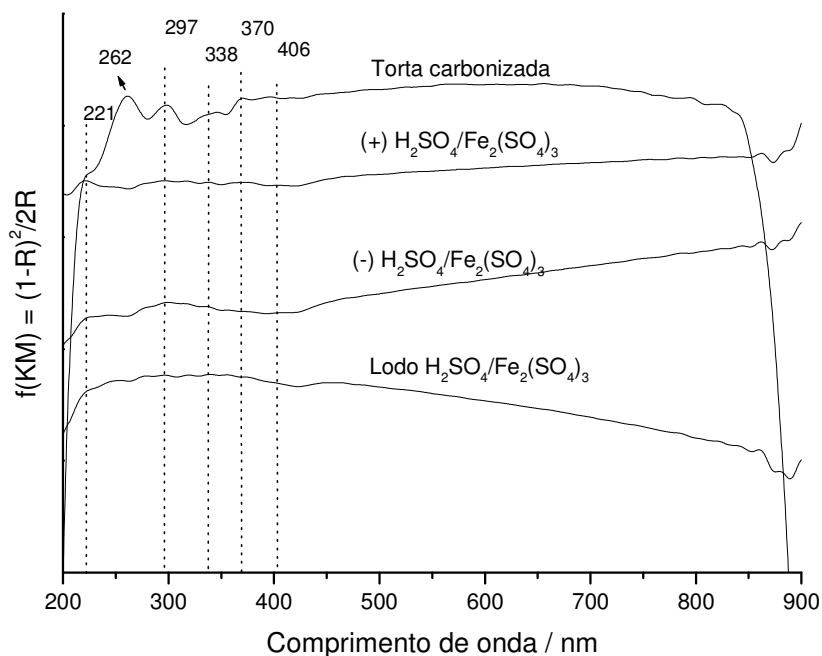
Sugere-se que este complexo de ferro esteja associado a íons sulfato, nas amostras do cátodo e do ânodo da célula eletroquímica, identificados por FTIR, os quais foram gerados no processo eletroquímico. No entanto, a formação de complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  é observada no cátodo e no ânodo (Figura 30A), sugerindo que o fluxo de cargas elétricas faz com que ocorra transferência eletrônica dos íons ferro da solução para os eletrodos. Essa transferência do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  para o polo negativo (cátodo) já seria esperada, podendo ainda ligar-se ao íon sulfato, justificando a formação de complexo de ferro com o íon sulfato em simetria  $\text{C}_{2v}$  também neste polo.

Quanto à presença do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  no polo positivo (ânodo) pode-se propor que o cátion esteja ligado ao ânion sulfato, havendo também a formação de complexo de ferro do tipo  $\text{C}_{2v}$  neste polo. Isso mais uma vez é interessante em termos agronômicos pela interação que poderá ocorrer entre a área cultivável e o condicionador de solo desenvolvido, o qual permitirá disponibilização de enxofre no solo, bem como contribuir no aumento do grau de humificação de áreas agricultáveis.

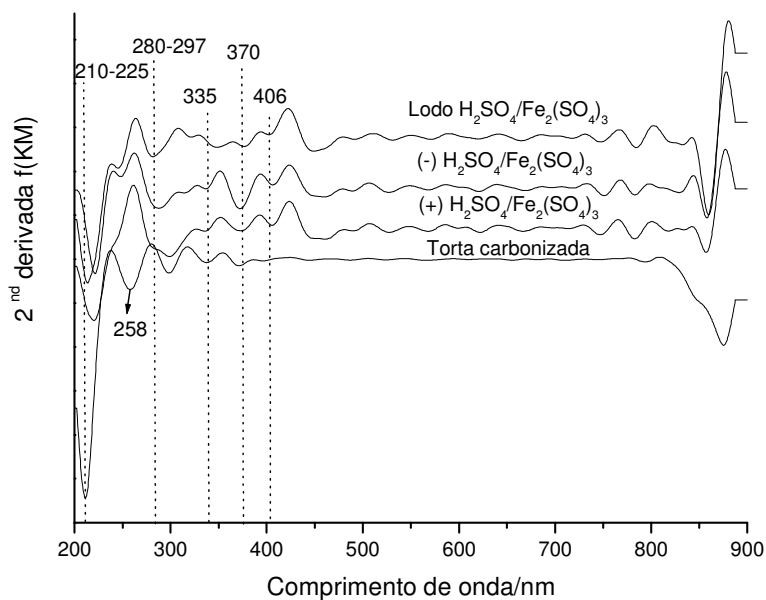
Isto está coerente com as pesquisas realizadas por Patil et al. (2006) sobre a influência de íons ferro em processos de eletro-oxidação de carvões. Devido à alta sensibilidade da espectroscopia de EPR, fica evidenciado que não há formação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos produtos do processo eletroquímico na ausência do catalisador  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . A caracterização da torta de mamona por espectroscopia de DRUV-VIS pode ser observada nas Figuras 31 a 32.

Este estudo indicou que no processo de funcionalização sulfúrica observa-se que a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  como catalisador favorece a formação de bandas de transição acima de 335 nm (Figuras 31 e 32), o que sugere que a grande maioria dos sítios de ferro são isolados, bem como a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  devidos às interações do íon ferro com a superfície do material carbonizado. Isto contribui na proposta de que a funcionalização

eletroquímica da torta de mamona carbonizada poderá contribuir para melhor a qualidade do solo por questões nutricionais e também aumentando o grau de humificação do solo.

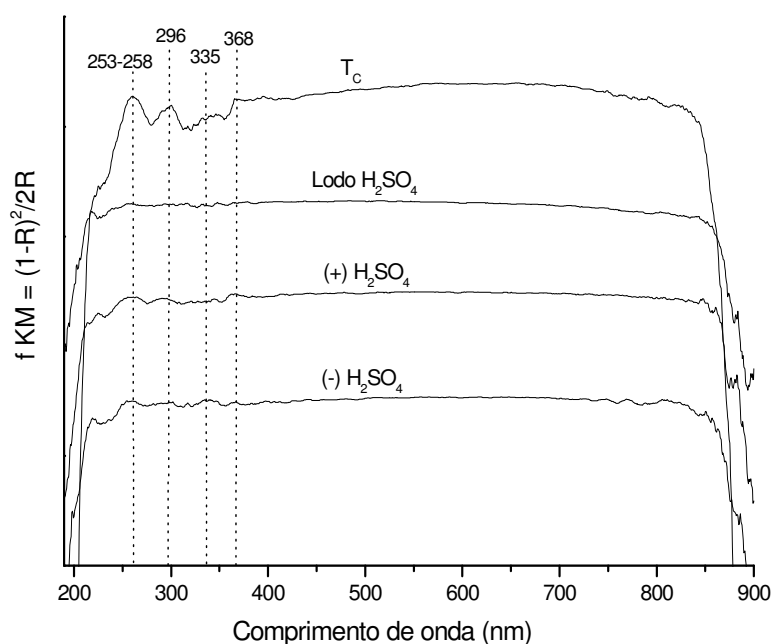


**Figura 31.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

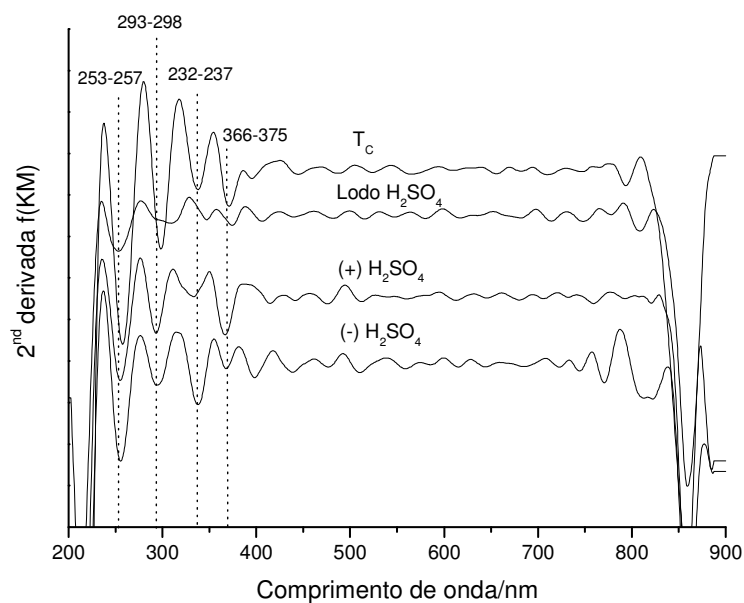


**Figura 32.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  após aplicação da segunda derivada da  $f(\text{KM})$ .

Já na funcionalização na ausência de íons  $\text{Fe}^{3+}$  como catalisador, o maior número de transições observadas localizam-se abaixo de 366 nm (Figura 31 e 32), sugerindo que os maiores níveis energéticos, são atribuídos à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) com transições do tipo  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN e WAIT, 1985).



**Figura 33.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 34.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  após aplicação da segunda derivada da  $f(\text{KM})$ .

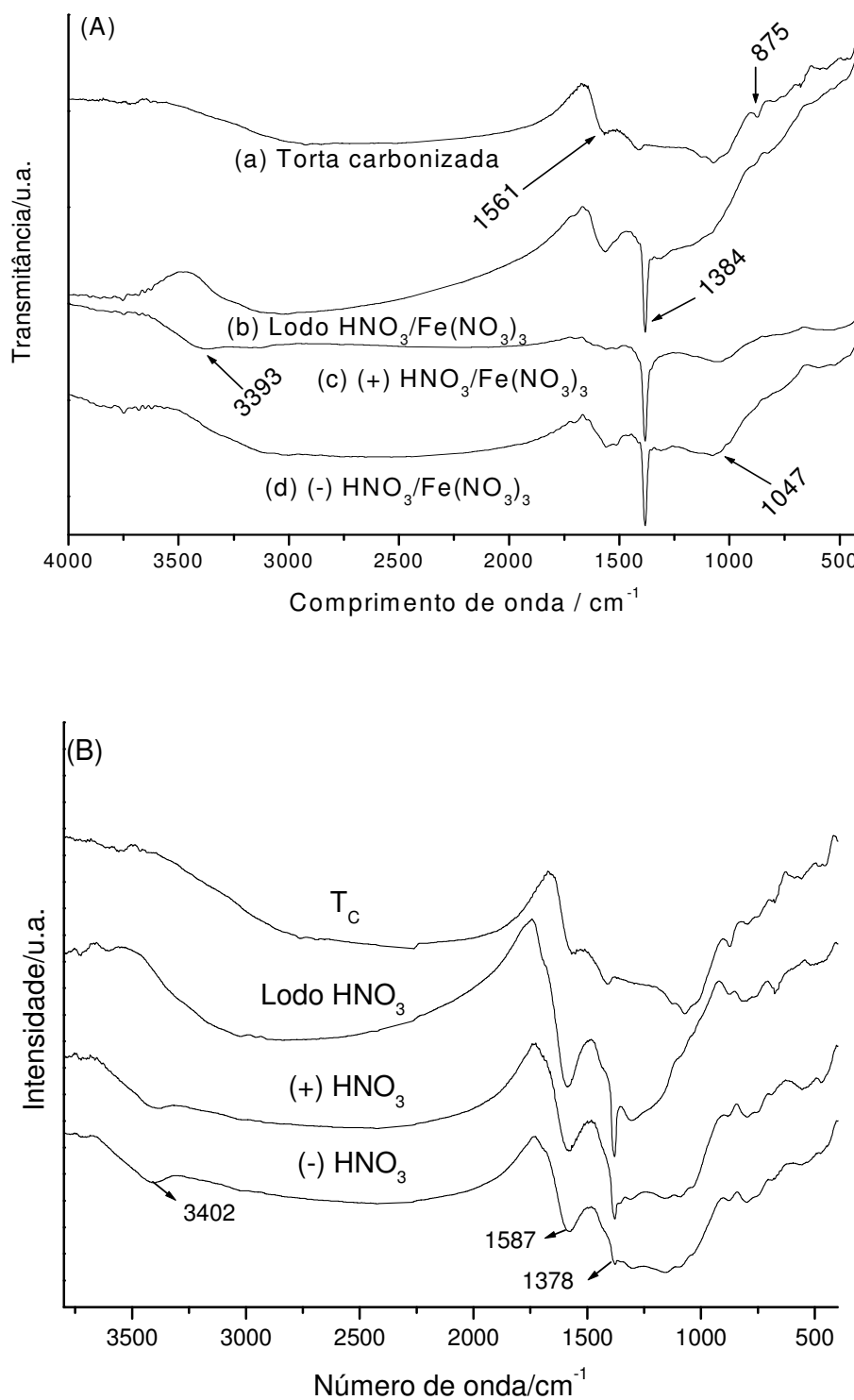
### 3.3.2 Funcionalização eletroquímica da torta de mamona carbonizada utilizando ácido nítrico e nitrato férrico

Nos testes de funcionalização eletroquímica da torta de mamona na presença e na ausência de íons ferro, utilizou-se também ácido nítrico e nitrato férrico. Os resultados apresentaram comportamento semelhante ao observado por funcionalização sulfúrica. Na funcionalização nítrica detectou-se alterações significativas por FTIR sobre a matriz carbonizada na solução contendo  $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}/0,125 \text{ mol L}^{-1}$ ). Enquanto que por EPR não foram verificadas diferenças nos espectros analisados referentes à funcionalização nítrica na presença ou na ausência de nitrato férrico (ver figuras 35 e 36, referentes às análises por FTIR e EPR, respectivamente). Após a reação eletroquímica, o material obtido foi lavado com água abundante até  $\text{pH} \sim 7,00$ . Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

No caso da funcionalização eletroquímica nítrica observa-se por espectroscopia de FTIR uma banda proeminente em  $1384 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga fraca em  $1047 \text{ cm}^{-1}$ , o que de acordo com Nakamoto (1970) evidencia estiramento vibracional de grupos NO (Figura 35), provavelmente de nitrato (grupos  $\text{NO}_3^-$ ) (Figura 35A) e de grupos nitro ( $\text{NO}_2$ ) ligados a estruturas aromáticas, sendo mais evidentes nas amostras em presença de nitrato férrico (Figura 35A).

Quanto à formação de banda de absorção na região de  $1561 \text{ cm}^{-1}$  propõem-se estiramento vibracional  $\text{C}=\text{O}$  e torção vibracional  $\text{COH}$  de carboxilas (SILVERSTEIN, 1968, KUBICKI, 1997), sendo neste caso mais intensas nos testes realizados na ausência de nitrato férrico (Figura 35B). Também é possível observar a presença de banda larga e fraca em  $3396 \text{ cm}^{-1}$  indicando estiramento vibracional de grupamentos OH na superfície do material, com ligações de hidrogênio. No entanto, neste caso não há evidências da

formação de complexos com o metal, o que também poderá ser observado por espectroscopia de EPR.



**Figura 35.** Espectros de FTIR normalizados para as amostras (A) funcionalizadas com  $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e em (B) funcionalizadas com  $\text{HNO}_3$ .

Através de espectroscopia de EPR é possível observar que não há formação de complexos de ferro próximos aos centros paramagnéticos em  $g = 2,041$  e  $g = 2,036$  (Figura 36), ao contrário do comportamento observado na funcionalização sulfúrica da torta de mamona com  $H_2SO_4/Fe_2(SO_4)_3$  (Figura 36).

Ao serem comparados os teores de spin  $g^{-1}$  em  $g \sim 2,004$  dos processos de funcionalização sulfúrica e nítrica (Tabela 6), observa-se que a nitração eletroquímica provoca um decréscimo no valor de spins  $g^{-1}$  em relação  $T_C$  nos eletrodos.

**Tabela 6**

Parâmetros de EPR obtidos para as amostras funcionalizadas na presença do íon  $Fe^{3+}$  a partir das soluções de  $H_2SO_4/Fe_2(SO_4)_3$  e  $HNO_3/Fe(NO_3)_3$ .

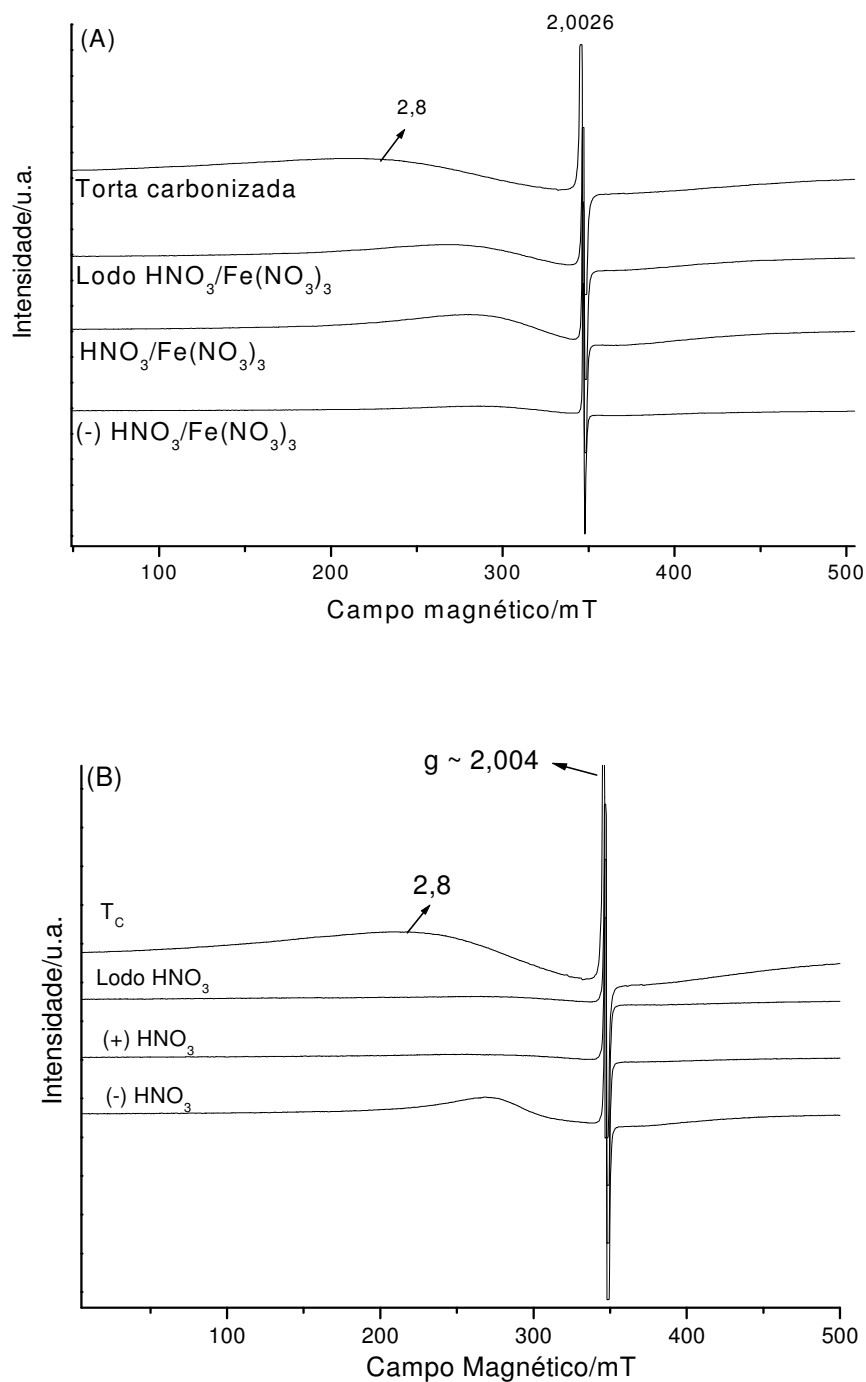
Amostra	Spins $g^{-1}$	g-factor	$\Delta H$ (mT)
Torta carbonizada	$1,45 \times 10^{19}$	2,0027	0,31
Lodo	$1,32 \times 10^{19}$	2,0046	0,35
$HNO_3/Fe(NO_3)_3$			
(+) $HNO_3/Fe(NO_3)_3$	$8,63 \times 10^{18}$	2,0048	0,25
(-) $HNO_3/Fe(NO_3)_3$	$2,61 \times 10^{18}$	2,0048	0,24
Lodo $H_2SO_4$	$5,81 \times 10^{18}$	2,0046	0,41
$/Fe_2(SO_4)_3$			
(+) $H_2SO_4/Fe_2(SO_4)_3$	$5,43 \times 10^{18}$	2,0046	0,34
(-) $H_2SO_4/Fe_2(SO_4)_3$	$2,31 \times 10^{18}$	2,0046	0,36

O número de radicais livres também está diretamente relacionado com a quantidade de estruturas polifenólicas, ou seja, quanto maior o número de spins maior o número de grupos fenólicos (SANCHES, 2007), sendo que estes grupos fenólicos também podem ter sido produzidos durante o processo de pirólise em baixas temperaturas da torta de mamona.

Observa-se que no lodo que contém  $HNO_3$  não ocorre formação de complexos de coordenação com íons  $Fe^{3+}$  (Figura 36A) e o número de spin  $g^{-1}$  está na ordem de  $10^{19}$ , semelhante ao da torta carbonizada. Isto não acontece com o lodo contendo  $H_2SO_4$  (Figura 36A) que tem um decréscimo do valor de spin  $g^{-1}$  para  $10^{18}$ , sugerindo-se que isso seja consequência das interações radiculares devido à formação do complexo (NOVOTNY,



2002; NOVOTNY, 2006). Ainda observam-se sinais de  $\text{Fe}^{3+}$  na região de  $g = 2,8$ , os quais podem ser atribuídos a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados.

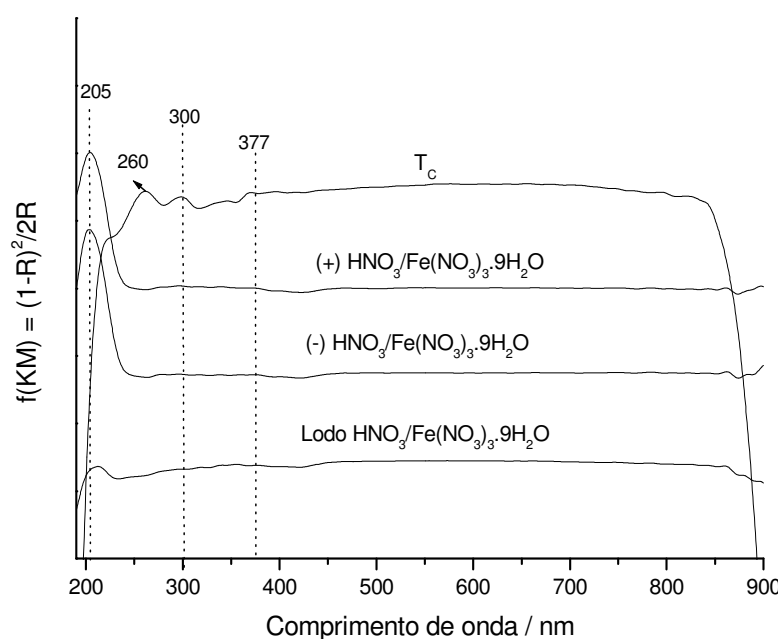


**Figura 36.** Espectros de EPR para as amostras (A) funcionalizadas com  $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em (B) funcionalizadas com  $\text{HNO}_3$ .

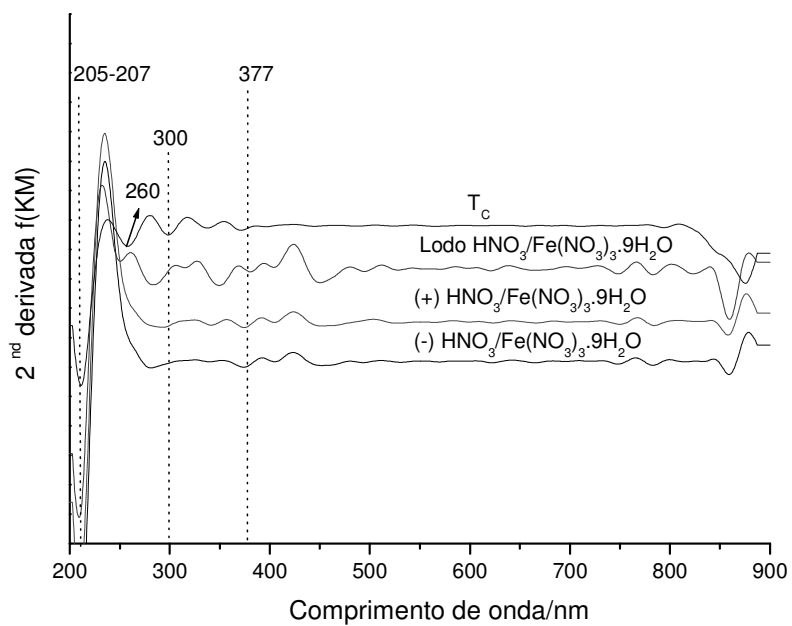
No processo de nitração eletroquímica da torta de mamona na presença e na ausência de  $\text{Fe}^{3+}$  como catalisador observa-se formação de bandas de absorção abaixo de

377 nm (Figura 37 a 40). As funcionalizações nítricas diferem entre si por apresentarem bandas de fraca intensidade na presença do catalisador  $\text{Fe}^{3+}$  e mais intensas na ausência do catalisador. Com exceção da banda em 205 nm, que se apresenta evidente nos polos positivo e negativo, observados na primitiva dos espectros de DRUV-VIS (Figura 37). De modo geral, as bandas observadas abaixo de 270 nm apresentam maiores níveis energéticos, sendo atribuídas à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) com transições do tipo  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN e WAIT, 1985).

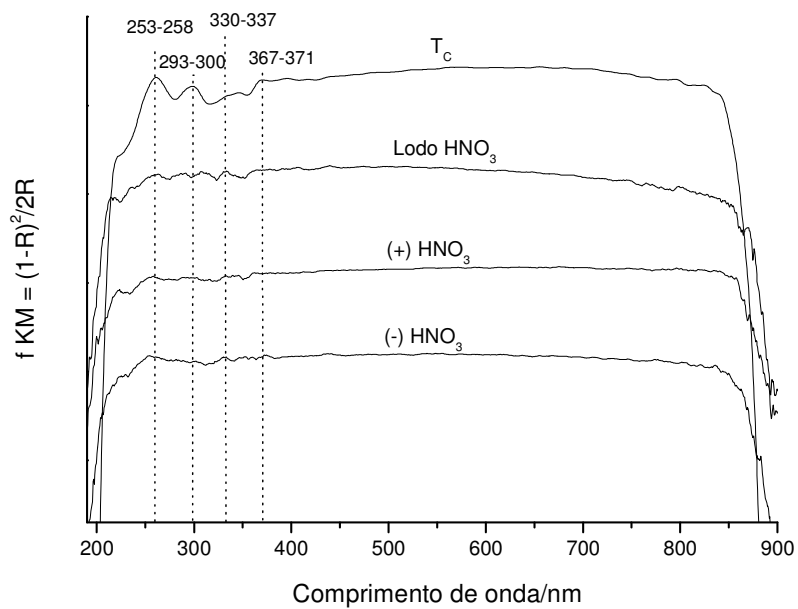
Conforme indicado por espectroscopia de EPR e FTIR, nesse tipo de funcionalização não ocorre formação de complexos de ferro. Com isso, pode-se supor que as transições observadas nesta região sejam devidas às estruturas aromáticas geradas no processo de pirólise em baixas temperaturas, supondo-se que ocorram transições do tipo TCLM  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (SHERMAN, et al, 1985).



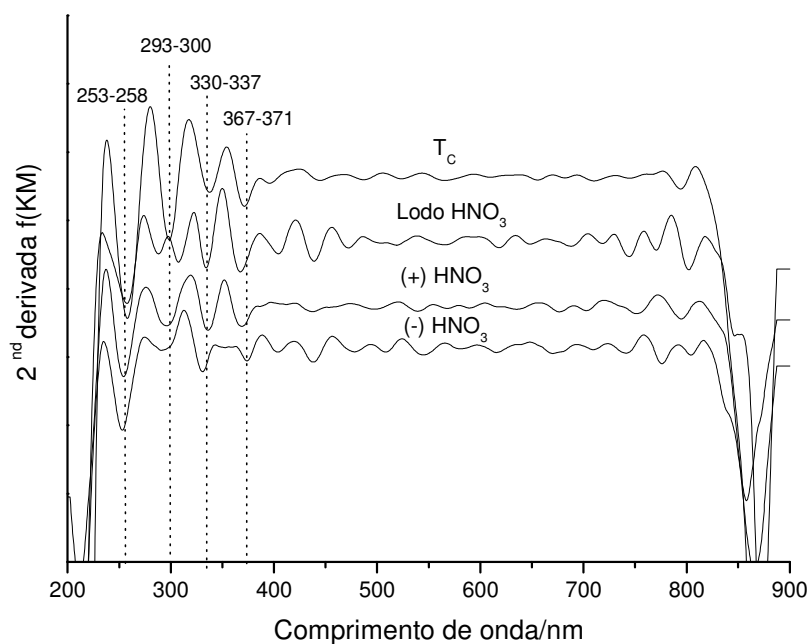
**Figura 37.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com  $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura 38.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas com  $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  após aplicação da segunda derivada da  $f(\text{KM})$ .



**Figura 39.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com  $\text{HNO}_3$ .



**Figura 40.** Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras funcionalizadas apenas com  $\text{HNO}_3$  após aplicação da segunda derivada da  $f(\text{KM})$ .

Verifica-se que o processo eletroquímico de funcionalização da torta de mamona carbonizada em meio sulfúrico provoca a formação de complexos  $\text{Fe}^{3+}$  com  $(\text{SO}_4)^{2-}$  no cátodo e no ânodo, o que também foi observado por espectroscopia de FTIR e EPR. Quanto ao lodo, supõe-se que este apresente íons  $(\text{SO}_4)^{2-}$  livres, de simetria  $T_d$ . No cátodo e no ânodo, íons  $\text{Fe}^{3+}$  formam complexos com íons  $(\text{SO}_4)^{2-}$  tornando estes de simetria  $C_{2v}$   $(\text{SO}_4)^{2-}$  (NAKAMOTO, 1970). Ainda merece ser destacada a questão da solubilidade dos sais de sulfato e nitrato férrico utilizados. Ambos os sais são higroscópicos com solubilidades acima de  $10 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$  de água. Assim, as concentrações utilizadas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  estavam abaixo do limite de solubilidade em ambos os casos.

Desta maneira, quando se observa o processo eletroquímico em meio nítrico verifica-se que não ocorre formação de complexos com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Há evidência de que estes íons funcionam como agentes de transferência de elétrons para a funcionalização da torta de mamona carbonizada, o que é verificado pela presença de bandas de estiramento vibracional de NO (de nitrato –  $\text{NO}_3^-$ ) nos espectros de FTIR na região de  $1384 \text{ cm}^{-1}$ , o que

justifica um sinal mais intenso na região abaixo de 270 nm, característico da transferência de carga do ligante para o metal (TCLM).

O material produzido provavelmente apresente um interior inerte, contribuindo no seqüestro de carbono atmosférico e lábil na superfície, apresentando a capacidade de realizar troca catiônica, apresentando estruturas com características de realizar conexões com moléculas de água.

### **3.4 DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS DE LIBERAÇÃO LENTA A PARTIR DE REAÇÕES DE INTERCALAÇÃO MECANOQUÍMICA ENTRE CAULINITA/URÉIA E HALOISITA/URÉIA**

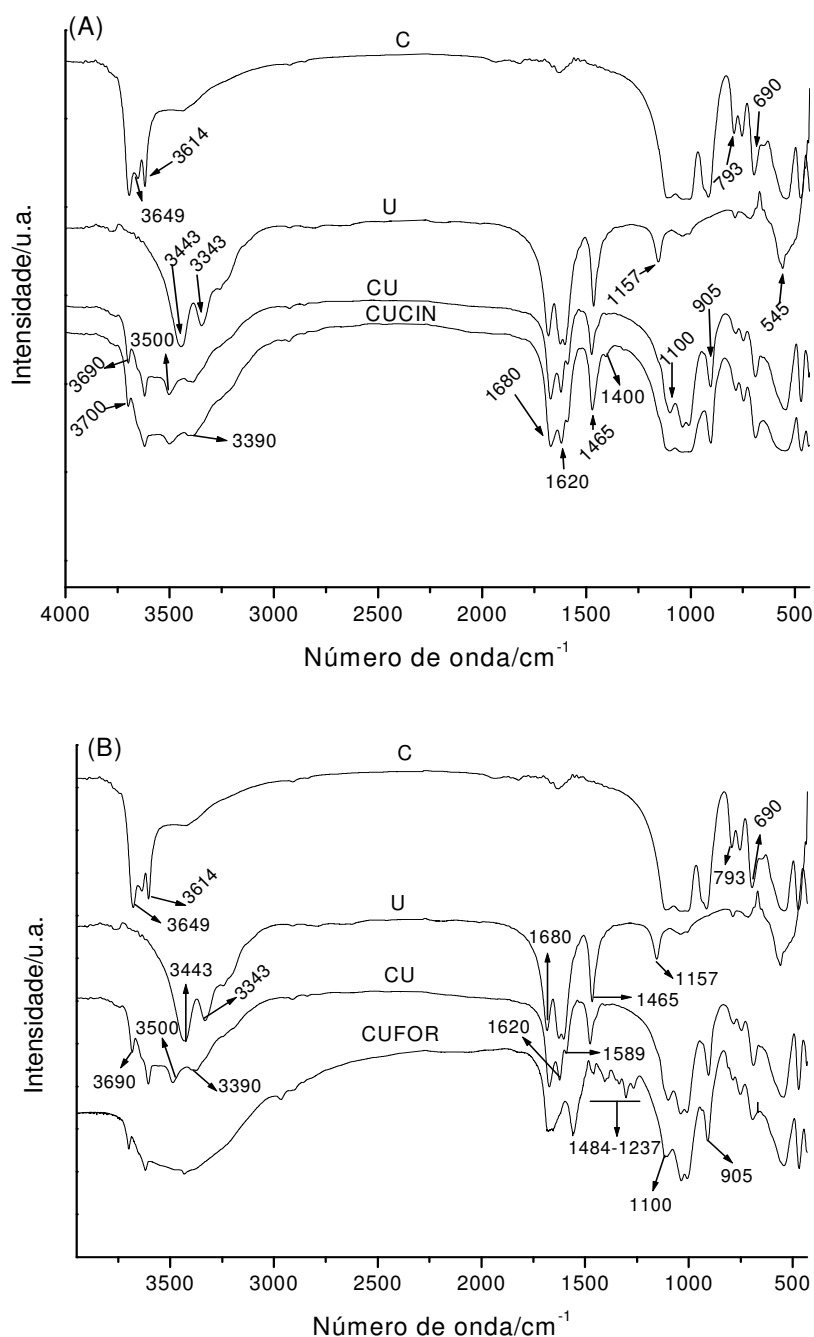
#### **3.4.1 Intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita**

##### ***3.4.1.1 Desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em caulinita, revestidos com resina uréia-aldeído cinâmico e resina uréia-formaldeído***

No que se refere à caracterização do fertilizante caulinita uréia (CU), verifica-se por FTIR que, antes da intercalação mecanoquímica há presença de duas bandas de absorção relativas às hidroxilas externas, em 3690 e 3649  $\text{cm}^{-1}$  e relativa à hidroxila interna da caulinita em 3614  $\text{cm}^{-1}$  (FROST, et al. 2000; BALAN, et al. 2001). Contudo, após a reação de intercalação da uréia, as bandas de absorção de hidroxilas externas diminuem de intensidade e a banda de absorção em 3614  $\text{cm}^{-1}$  se mantém, por ser proveniente da vibração de hidroxilas que se mantêm protegidas no interior da lamela da caulinita.

Ainda indicando que o processo de intercalação é possível, verifica-se que novas bandas surgem nas regiões de 3500 e 3390  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que as hidroxilas externas da estrutura lamelar da caulinita estão associadas às moléculas de uréia (Figura 41). As bandas observadas em 1680  $\text{cm}^{-1}$  (menor intensidade) e em 1620  $\text{cm}^{-1}$  referentes à carbonila da uréia, invertem sua relação de intensidade na caulinita intercalada com uréia em relação à uréia pura (Figura 41), sugerindo a interação da carbonila da uréia com grupos ácidos da caulinita no processo de intercalação, conforme relatado por Frost et al. (2000). A presença de bandas de absorção entre 1540-1850  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de carbonila (SILVERSTEIN, 1968) proveniente da uréia no fertilizante desenvolvido. Também são observadas bandas de absorção devidas ao estiramento vibracional N-H de aminas secundárias na região de 3343  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento vibracional N-H na região próxima a 1465  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 1968) provenientes de interações entre a uréia e a caulinita.

No entanto, na Figura 41A ainda são apresentadas as variações que ocorrem no processo de revestimento do fertilizante CU com resina uréia-aldeído cinâmico. Assim, observa-se que as bandas de absorção na região de 1118-990  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às deformações angulares Si-O-Si, Al---O-H e aos estiramentos Si-O (NAYAK, 2007), do fertilizante CUCIN se assemelham às bandas de absorção da caulinita pura, indicando que o processo de revestimento com a resina provoca sobreposição do dubleto que é observado nessa região do espectro da amostra de CU, o qual foi desenvolvido com vistas a ser utilizado como fertilizante.



**Figura 41.** Espectros normalizados de FTIR dos fertilizantes de caulinita intercalada com uréia 20 % (CU20) “revestidos” com (A) resina uréia-aldeído cinâmico e (B) resina uréia-formaldeído.

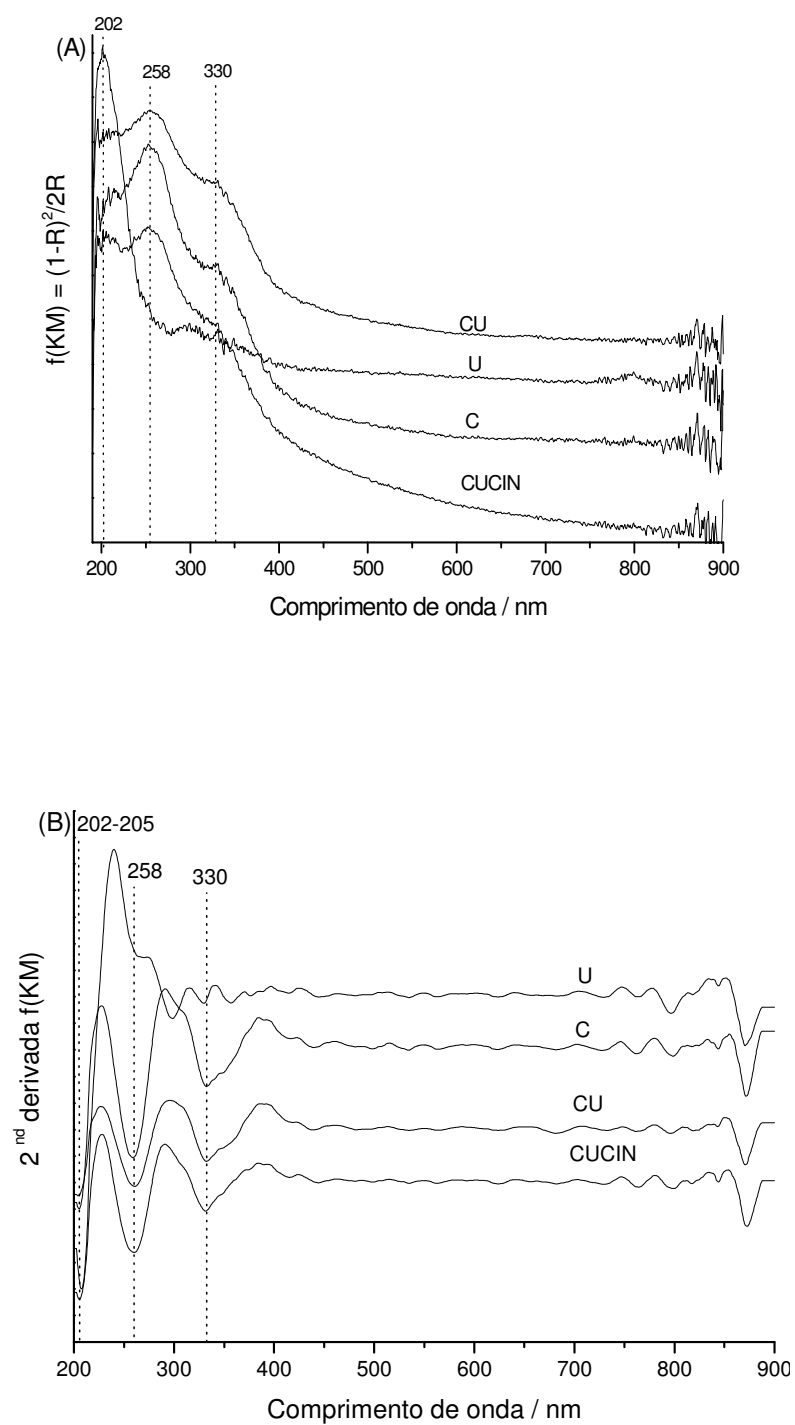
Também se observa que as bandas da amostra CUCIN na região de 1680 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  sofrem alteração apresentando equivalência de intensidades e que a banda em 1465  $\text{cm}^{-1}$  aumenta sua intensidade de absorção com formação de uma banda fina na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , de grupos carboxilato, com relação à CU. Absorções nessas regiões caracterizam a presença de vibração  $\nu \text{C=O}$  (SILVERSTEIN, 1968) de carboxila, levando a

supor que ocorre a formação de resina em baixa concentração no fertilizante CUCIN, mas que permite a formação de uma espécie de “selante” entre as lamelas da caulinita o que pode retardar a liberação da uréia intercalada. O que indica a baixa concentração da resina formada é a ausência de banda de absorção, ou dubleto, na região de 2900-2695  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento vibracional C-H de grupos alquila provenientes da resina uréia-aldeído cinâmico, no fertilizante CUCIN.

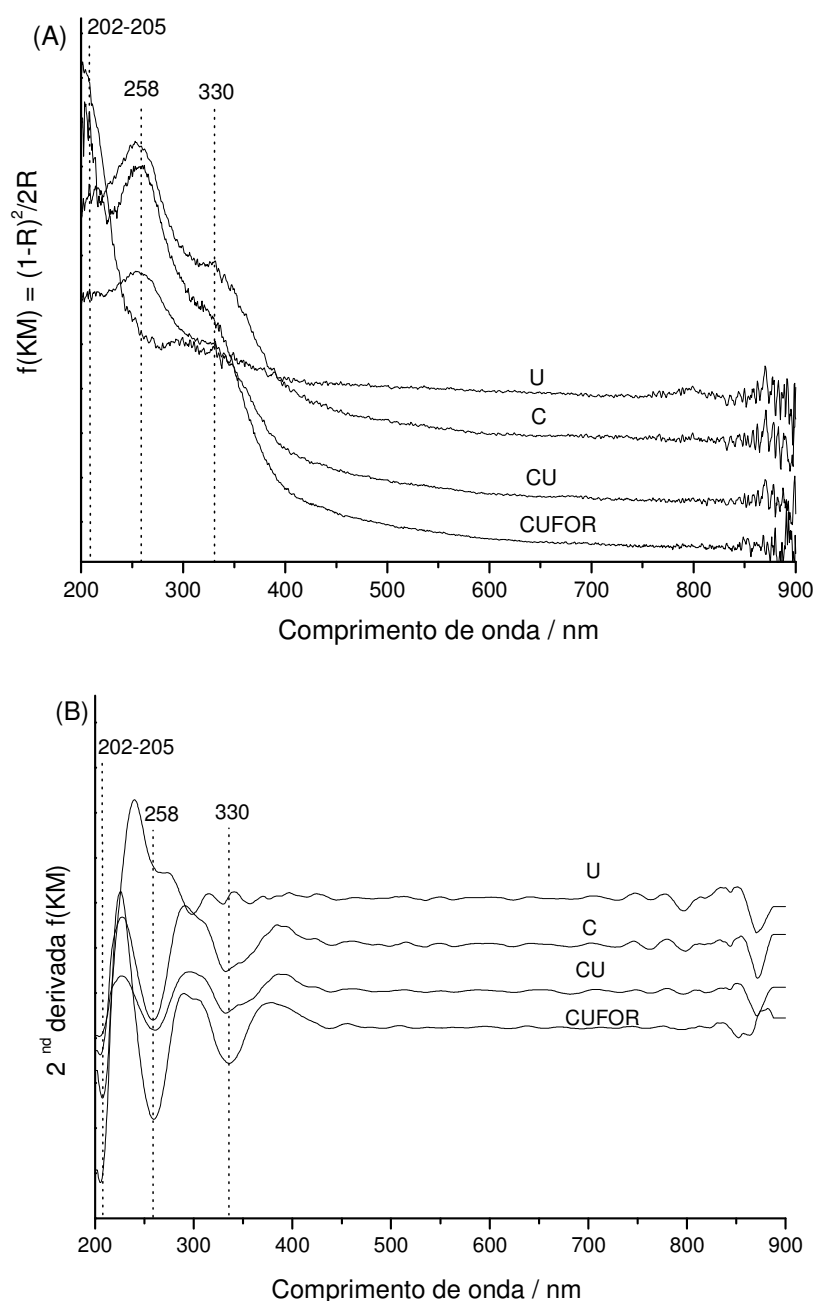
Quanto à amostra CU, após ser revestida com a resina uréia-formaldeído – CUFOR – observa-se que há formação de vários sinais na região de 1484-1237  $\text{cm}^{-1}$ . Também observa-se aumento na intensidade da banda de absorção na região de 1675-1554  $\text{cm}^{-1}$  do produto CUFOR em relação ao produto CU, inclusive, ocultando a banda de absorção em 1589  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  C=O da uréia, o que indica a presença de carbonila no material desenvolvido (SILVERSTEIN, 1968) proveniente da resina uréia-formaldeído. Baseado nisto, é de interesse avaliar qual dos produtos desenvolvidos, CU, CUCIN ou CUFOR, poderiam ser classificados como o fertilizante de liberação mais lenta de nitrogênio.

A caulinita é um argilomineral abundante no Brasil, com fórmula mínima  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , apresentando como impureza o íon ferro, predominante na espécie  $\text{Fe}^{3+}$ . Isso permite o uso desta espécie como ponta de prova através das espectroscopias de DRUV-VIS e EPR. Observa-se que os espectros de DRUV-VIS das amostras de caulinita intercaladas com uréia (CU) apresentam-se semelhantes aos da caulinita pura (C), tanto nos espectros onde foi aplicada a função Kubelka-Munk, quanto após aplicação da segunda derivada da  $f(\text{KM})$  (Figura 42 e 43).





**Figura 42.** (A) Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras revestidas com a resina uréia-aldeído cinâmico e (B) Espectros após aplicação da segunda derivada da  $f(KM)$ .



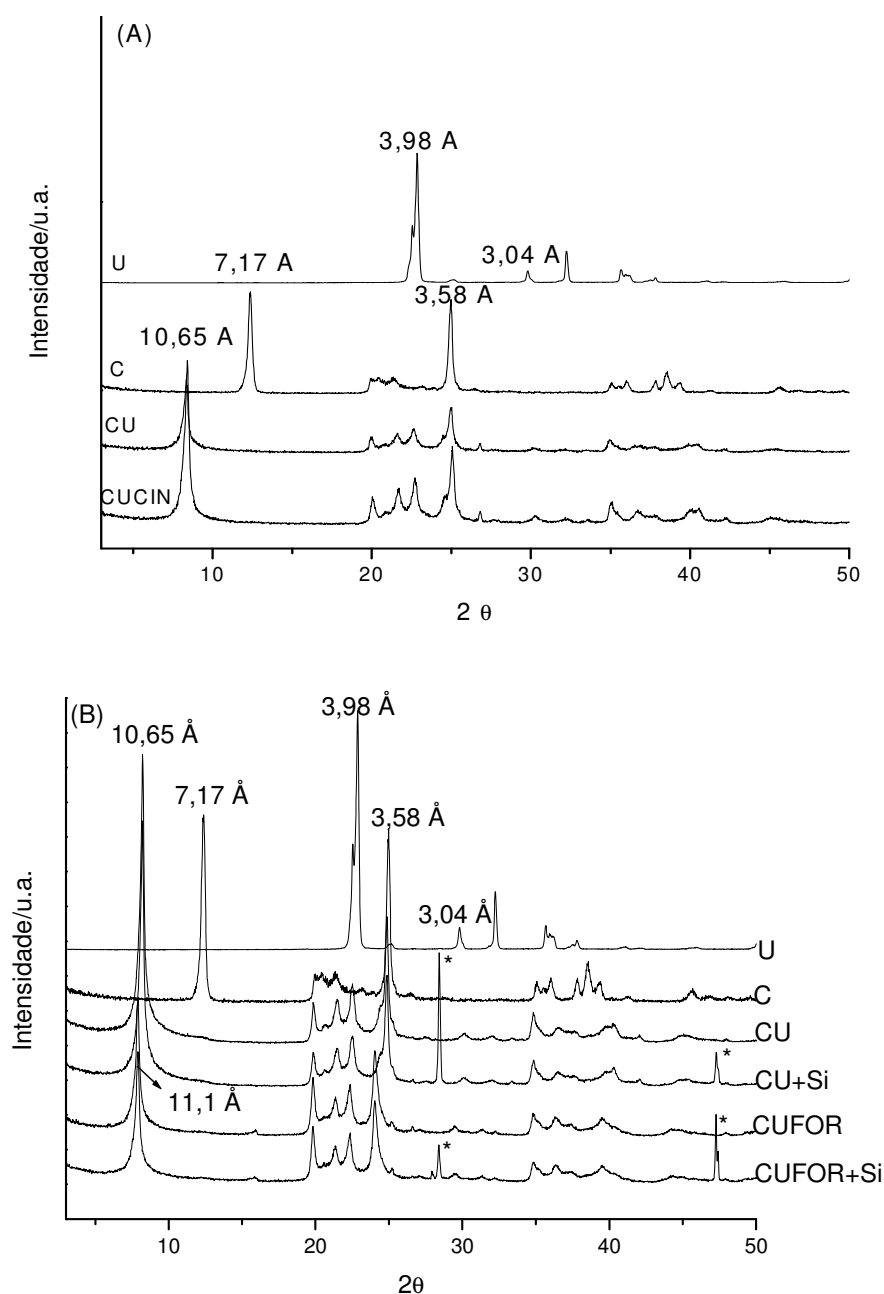
**Figura 43.** (A) Espectros de DRUV-VIS normalizados para as amostras revestidas com a resina uréia-formaldeído e (B) Espectros após aplicação da segunda derivada da  $f(KM)$ .

Também se verifica que o revestimento dos fertilizantes com as resinas uréia-aldeído cinâmico e uréia-formaldeído, não influenciam nas transições dos íons ferro, o que também é observado por espectroscopia de EPR. Por ser uma técnica com alta sensibilidade à presença de íons  $Fe^{3+}$  e também pelo fato do revestimento com as resinas de cinamaldeído e formaldeído não alterar a ordem estrutural dos íons  $Fe^{3+}$ , e consequentemente, não alterar o sinal de EPR característico. Contudo, para as absorções

das espécies C, CU, CUCIN e CUFOR em 258-290 e 330 nm, propõem-se, transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) e transições d-d de pares de excitação  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ ,  ${}^6\text{A}_{1g} + {}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$  ( $2{}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ ), respectivamente (SHERMAN, et al., 1995; FUKAMACHI, et al., 2007b). Ainda propõem-se transições do tipo  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$  para as absorções em 390 nm (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003), todas atribuídas ao cátion  $\text{Fe}^{3+}$ .

Análises por DRX apresentam grande contribuição para a interpretação de dados relacionados aos processos de intercalação. De acordo com JCPDS (International Center for Diffraction Data<sup>®</sup>) os principais picos de difração da uréia são 3,98 e 3,04 Å e os da caulinita em 7,17 e 3,58 Å, os quais estão de acordo com os dados obtidos neste trabalho e que podem ser observados na Figura 44.

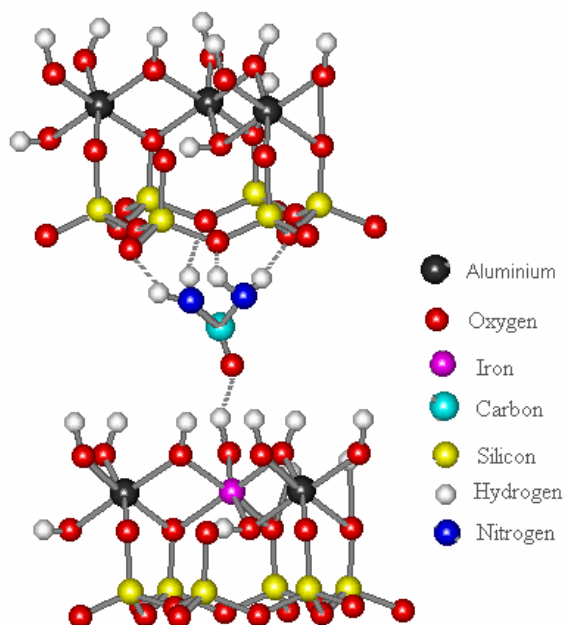
Após o processo de intercalação mecanoquímica, verifica-se que a uréia intercalada em caulinita, provoca deslocamento do pico de difração relacionado à distância basal de 7,17 Å (na caulinita pura – C), para 10,65 Å (na caulinita intercalada com uréia – CU), com expansão basal de 3,5 Å, sugerindo intercalação da uréia entre as lamelas da caulinita. O modelo proposto é apresentado na Figura 45. No que se refere ao processo de revestimento com a resina uréia-aldeído cinâmico (Figura 44A) observa-se que a distância basal do fertilizante CUCIN não aumenta, sugerindo apenas a atuação da resina como “selante”, mantendo a uréia nos espaçamentos interlamelares da caulinita. Já no processo de revestimento com a resina uréia-formaldeído (Figura 44B) observa-se um aumento ainda maior da distância basal do fertilizante CU em relação ao fertilizante CUFOR (7,17 Å para 11,10 Å), com expansão basal de 3,93 Å.



**Figura 44.** Difratogramas de Raios-X dos fertilizantes de liberação lenta de caulinita intercalada com uréia (A) revestido com resina uréia-aldeído cinâmico e (B) revestido com resina uréia-formaldeído. Silício como padrão interno indicado por \*

Contudo, para atestar se a distância de 11,1 Å é efetivamente real, ou se houve erro de medida, foi realizado um teste utilizando silício como padrão interno. Considerando-se que o silício mostra 2 picos (o primeiro em 3,14 Å e o segundo em 1,92 Å), pode-se verificar que o equipamento estava corretamente calibrado e que a amostra estava no plano do porta-amostras. Isso atesta efetivamente que a variação de 3,93 Å é real. Essa alteração

significa que a ação do polímero formado está aumentando a distância das lamelas de uma forma homogênea.

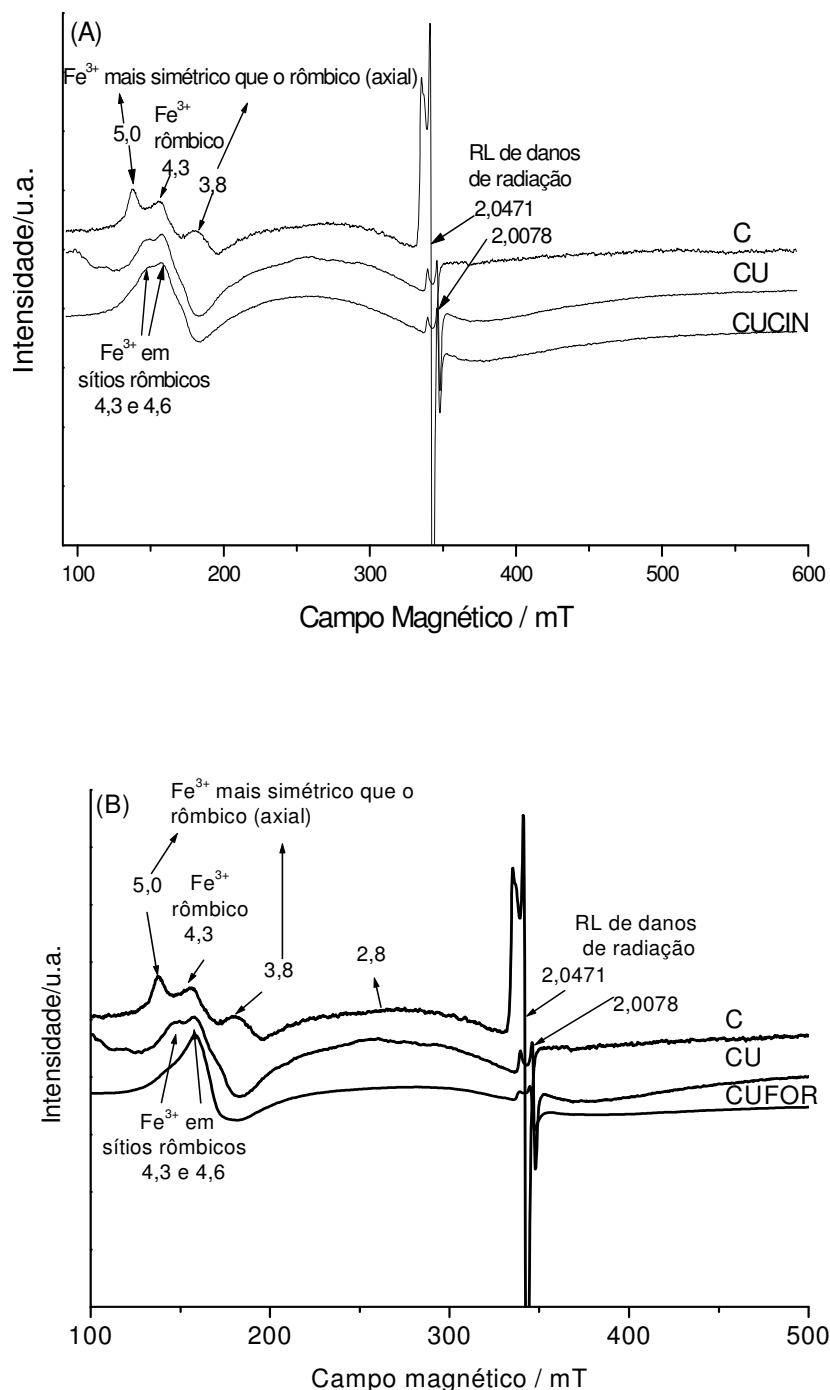


**Figura 45.** Modelo proposto para a intercalação da uréia em caulinita (FUKAMACHI, et al., 2007).

Através da espectroscopia de EPR é possível observar a presença de radicais livres inorgânicos provenientes de danos de radiação natural sobre a caulinita nas regiões de  $g \sim 2,004$  e  $2,008$ . Estes valores não são alterados durante os processos de intercalação e/ou revestimento do fertilizante CU com as resinas (Figura 46).

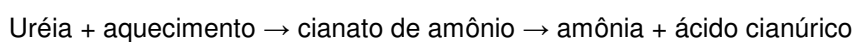
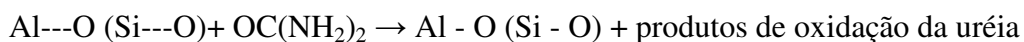
Ainda observa-se que na caulinita pura há presença de sinal de íon  $Fe^{3+}$  de sítios “axiais” ( $g \sim 5,0$ ;  $4,4$ ;  $3,8$  e  $2,8$ ) os quais correspondem a centros mais simétricos de ferro e que após o processo de intercalação há intensificação de sinal nas regiões de  $g \sim 9$  e  $4,3$  referentes aos sítios menos simétricos romboédricos de  $Fe^{3+}$ . A alteração que pode ser observada no revestimento com a resina uréia-formaldeído é a intensificação do sinal em  $g \sim 4,3$  referente aos sítios romboédricos de  $Fe^{3+}$  presentes na caulinita. O sinal em  $4,3$  é referente aos sítios romboédricos de íons  $Fe^{3+}$  e caracteriza uma estrutura menos simétrica

que a axial. Isto ocorre provavelmente devido à desorganização, durante o processo de intercalação, da estrutura octaédrica da caulinita, a qual possui íons  $\text{Fe}^{3+}$  como impurezas provenientes das reações de intemperismo naturais da caulinita, servindo como ponta de prova espectroscópica.



**Figura 46.** Espectros de EPR dos fertilizantes de liberação lenta de caulinita intercalada com uréia (A) revestido com resina uréia-aldeído cinâmico e (B) revestido com resina uréia-formaldeído.

A tabela 7 indica que o processo de intercalação e de revestimento com as resinas CUCIN e CUFOR provocam decréscimo do teor de spins  $\text{g}^{-1}$ . Propõe-se que isto seja devido às reações de oxidação da uréia (Equação 8).



(Equação 8)

Quando comparamos o teor de spin  $\text{g}^{-1}$  da caulinita e da caulinita intercalada com uréia, esperaríamos um efeito de diluição da amostra, uma vez que a uréia não apresenta sinal em espectroscopia EPR. Neste sentido, teoricamente, a quantidade de spins  $\text{g}^{-1}$  da caulinita intercalada com uréia deveria ser na ordem de  $2,370 \times 10^{17}$  spins  $\text{g}^{-1}$ , mas o que é observado é um teor de spins  $\text{g}^{-1}$  experimental na ordem de  $4,590 \times 10^{16}$ . Ou seja, 5,1 vezes menor que o esperado, ocorrendo provavelmente devido às reações de oxidação provocada pela uréia durante o processo de intercalação.

**Tabela 7**

Parâmetros de EPR obtido do estudo da resina uréia-aldeído cinâmico em caulinita intercalada com uréia e de uréia, caulinita e caulinita intercalada com uréia.

Amostra	Spins $\text{g}^{-1}$	Fator g	$\Delta H$ (Mt)
U	-	-	-
C	$2,960 \times 10^{17}$	2,0078	0,18
$\text{CU}_{\text{teórico}}$	$2,370 \times 10^{17}$	-	-
$\text{CU}_{\text{experimental}}$	$4,594 \times 10^{16}$	2,0078	0,18
CUCIN	$5,019 \times 10^{16}$	2,0077	0,17
CUFOR	$5,016 \times 10^{16}$	2,0077	0,17

### 3.4.2 Intercalação mecanoquímica de uréia em haloisita

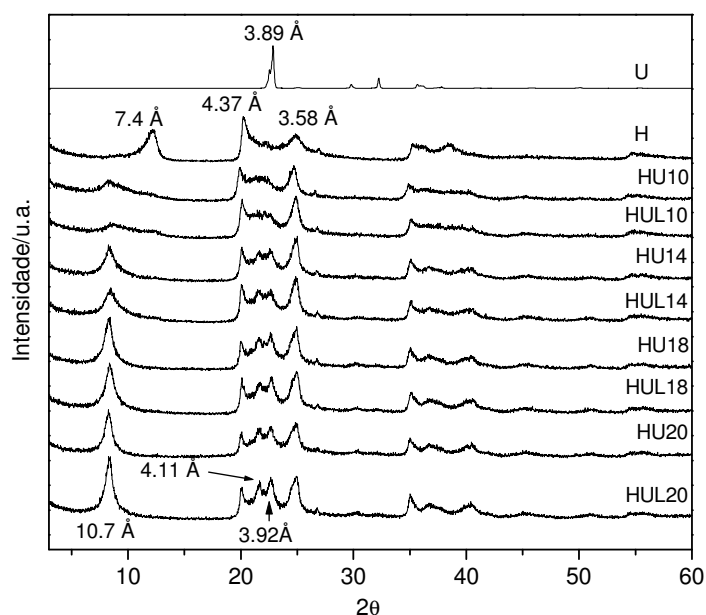
A haloisita é um argilomineral do tipo 1:1, do grupo dos caulins, assim como a caulinita, com fórmula mínima tanto para a haloisita anidra quanto para a caulinita  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (JOUSSEIN, et al, 2007). Desta maneira, surgiu o interesse de se estudar o comportamento da haloisita frente os processos de intercalação mecanoquímica e aquecimento. O desenvolvimento do estudo segue o método descrito por Gardolinski et al. (2001) e Fukamachi et al. (2007b), baseado na intercalação em argilominerais. Este método foi adaptado para avaliar o efeito da intercalação de uréia em haloisita em diferentes proporções, sendo na ordem de 10, 14, 18 e 20% de uréia na tentativa de o produto obtido também ser utilizado como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio. O material obtido após a intercalação foi lavado com álcool isopropílico para remoção das moléculas de uréia da superfície do material, para posteriormente avaliar a capacidade máxima de intercalação desta uréia no espaço interlamelar da estrutura tubular da haloisita.

#### *3.4.2.1 Desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em haloisita seguida de tratamento térmico*

Os padrões de difração de raios X do conjunto de amostras obtido pela intercalação de diferentes porcentagens de uréia em haloisita são mostrados na Figura 47. Observa-se que o primeiro pico, que caracteriza o espaçamento interlamelar da haloisita desidratada em 7,4 Å tende a desaparecer quando a quantidade de uréia intercalada aumenta. Foi observado que, após a intercalação mecanoquímica, todos os cristais de haloisita foram intercalados com uréia, aumentando a distância basal de 7,4 Å para 10,7 Å. A distância basal é deslocada ligeiramente quando a percentagem de uréia intercalada

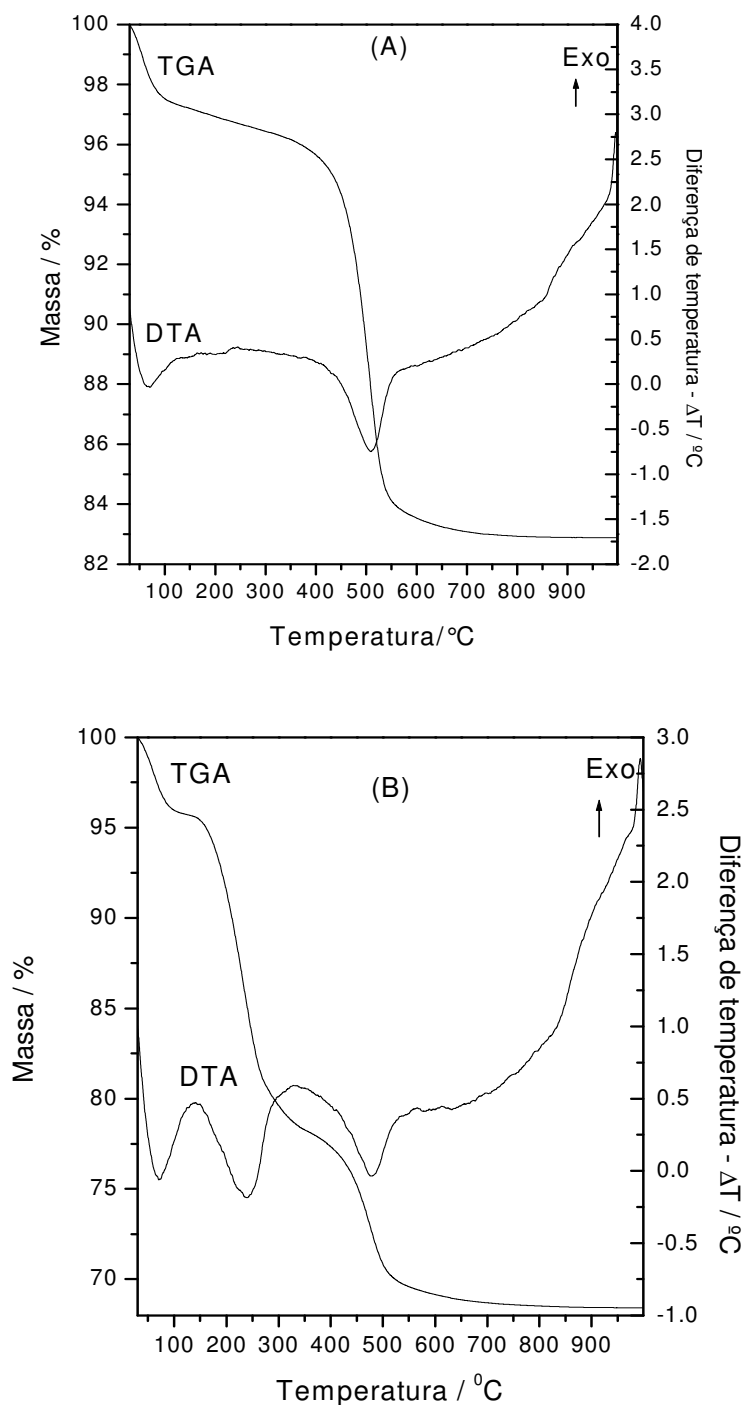


aumenta, estabilizando este descolamento quando a quantidade de uréia aproximou-se a 18% (Figura 47).



**Figura 47.** Difratoograma de raio X das amostras de uréia (U), haloisita (H), haloisita intercalada com uréia (HU%), e após lavagem com álcool isopropílico (HUL%)

Esta expansão foi semelhante ao observado na intercalação de uréia em caulinita, cuja expansão basal foi de 3,5 Å (FUKAMACHI, et al. 2007b). Um aspecto importante da haloisita intercalada é o aumento da ordem estrutural, que é caracterizada pelo estreitamento dos picos (7,4 e 3,58 Å na haloisita pura para 10,7 e 3,54 Å na haloisita intercalada) e a formação de outros dois picos em 4,11 e 3,92 Å na região dos picos de difração “dente serra” centrado em 4,37 Å. Aparentemente, o pico em 3,89 Å atribuído à uréia é também visível a mais de 10 % de uréia, mas isto é uma simples coincidência com a posição do pico da haloisita intercalada, o que foi confirmado através de uma lavagem do HU20 com álcool isopropílico, observando-se que o pico de difração ainda mantém a mesma intensidade. Para avaliar a estabilidade térmica das amostras de haloisita e de uréia intercalada, análises por TGA/DTA foram realizadas (Figura 48).



**Figura 48.** Curvas de análise térmica – TGA/DTA, em (A) H e em (B) HUL20.

As curvas de TGA/DTA da amostra de haloisita (Figura 48A) apresentaram um pico endotérmico em 68 °C (valores obtidos, no máximo ou no mínimo dos picos de DTA) com uma perda de massa de 3 %, atribuído à remoção da água adsorvida fisicamente, e outro pico endotérmico em 508 °C com uma perda de massa de 14 % (14,4 % em base

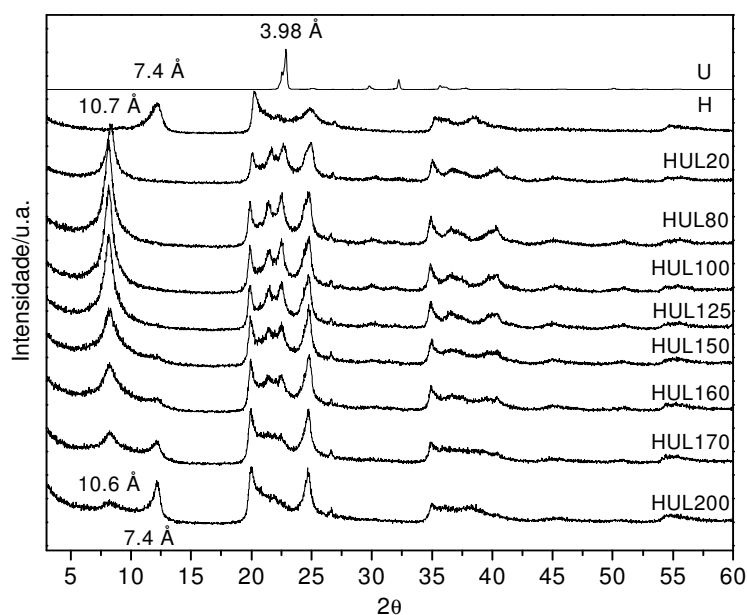
seca), devido à desidroxilação da matriz (HORVATH, et al., 2003). Este valor foi muito próximo do valor teórico (13,96 % em base seca), atestando a alta pureza da amostra, como também observado por XRD, onde apenas os picos de difração da haloisita foram observados (Figura 47).

A curva de TGA/DTA da amostra HUL20 (Figura 48B) apresenta um pico endotérmico a 70 °C que está associado à desidratação do material com uma perda de 4,3 % de massa de água adsorvida fisicamente. O surgimento de um pico endotérmico em 238 °C, acompanhado de uma perda de massa 18,6 % foi provocado por volatilização/decomposição da uréia intercalada. A Figura 48B mostra também um pico endotérmico em 480 °C que é atribuído à reação de desidroxilação, com uma perda de massa de 10 %. Considerando a ausência de um acentuado pico característico da fusão ou de uréia residual em 142 °C (GARDOLINSKI, et al., 2001), a amostra intercalada HUL20 foi considerada como livre de uréia cristalina residual. Com base nestes dados, a proporção de uréia intercalada em haloisita igual a  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4: \text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_{1,02:1}$  pode ser obtida, o que está em boa concordância com a mistura utilizada neste trabalho. Após a caracterização de HUL20 por XRD e TGA/DTA, a amostra foi aquecida para avaliar a formação de produtos de decomposição entre as camadas de haloisita.

Os padrões de difração de raios X de HUL20 aquecida a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 49 e são comparados com as amostras de haloisita (H) e uréia (U).

Os padrões de difração de raios X da amostra intercalada aquecida a diferentes temperaturas revelou que o produto não sofreu quaisquer alterações significativas até 125 °C (HUL125), como também foi observado por TGA/DTA (Figura 48B). Em contraste com a caulinita intercalada com uréia, que se manteve estável até 150 °C (FUKAMACHI, et al., 2007). Após isso (Figura 49, HUL150), o primeiro pico característico do espaçamento basal da haloisita intercalado em uréia é alargado (início temperatura de 142 °C na curva TGA), com uma tendência para regenerar o pico característico da haloisita

pura, que não pode ocorrer efetivamente à temperatura de 200 °C. Esta observação é consistente com a curva de TGA/DTA (Figura 48B), que indica que a uréia intercalada em haloisita é mais estável do que a intercalada em caulinita (GARDOLINSKI, et al., 2001). Observa-se também que, após a remoção parcial de uréia, a desordem cristalina da haloisita retorna ao mesmo nível observado na haloisita pura.

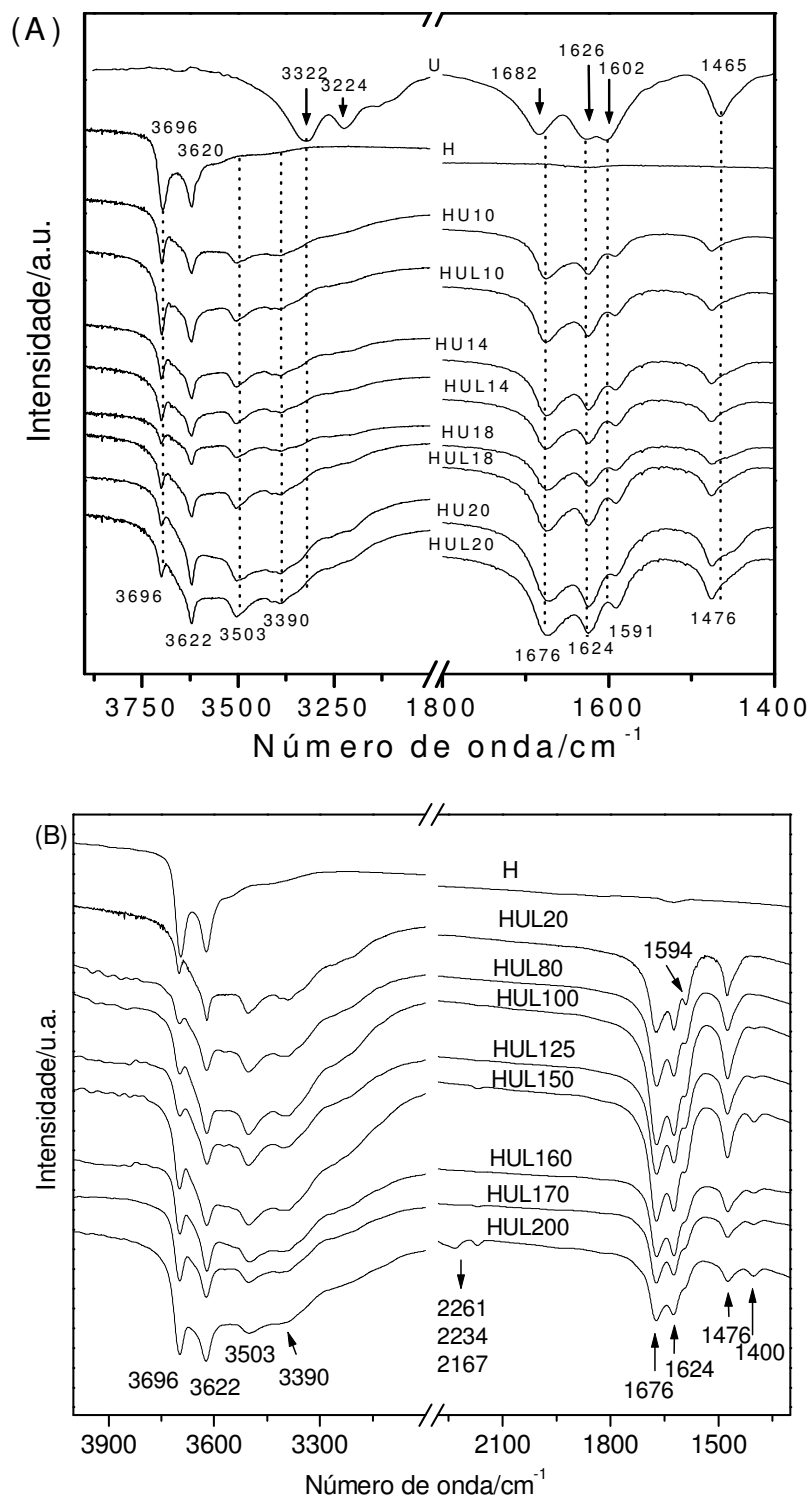


**Figura 49.** Difratoograma de raios X das amostras de uréia (U), haloisita (H) e HUL20 aquecida de 80 °C a 200 °C (HUL°C)

A Figura 50 apresenta os espectros de FTIR da haloisita (H) e da uréia intercalada em haloisita lavada com álcool isopropílico (HUL20) e aquecida entre 80 °C a 200 °C (HULT).

A Figura 50A apresenta os espectros de FTIR das amostras da haloisita intercalada com uréia, em diferentes temperaturas, HUT, e após serem lavadas com álcool isopropílico (HUL). As bandas da uréia em  $3322\text{ cm}^{-1}$  e em  $3224\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de grupos N-H (VALÁSKOVÁ, et al., 2007; FROST, et al., 2000) sofrem deslocamento para  $3502\text{ cm}^{-1}$  e  $3391\text{ cm}^{-1}$  (LETAIEF, et al., 2006), respectivamente, após o processo de intercalação. Esses deslocamentos indicam

redução da entropia do sistema devido à associação entre hidrogênios dos grupos N-H com oxigênios da camada de silicatos da haloisita, em lamela adjacente.



**Figura 50.** (A) Espectros de FTIR da uréia, haloisita, haloisita intercalada com uréia (HU%) e haloisita intercalada com uréia, lavada com álcool isopropílico; (B) Espectro de FTIR da haloisita a 25 °C e HUL20 seguida de aquecimento térmico.

A haloisita apresenta bandas características de OH em 3696 e 3622  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de FTIR (TARI, et al., 1999; FROST, et al., 2000; ADAMO, et al., 2001; MACHADO, et al., 2008) atribuídas ao estiramento vibracional de OH internos da sua estrutura. Após o processo de intercalação da uréia a banda em 3696  $\text{cm}^{-1}$  é reduzida em intensidade em relação à banda em 3622  $\text{cm}^{-1}$ , sendo ainda observadas novas bandas em 3503 e 3390  $\text{cm}^{-1}$ , devido à associação dos grupos hidroxila externos responsáveis pela interação com uréia, através dos grupos NH (GARDOLINSKI, et al., 2001).

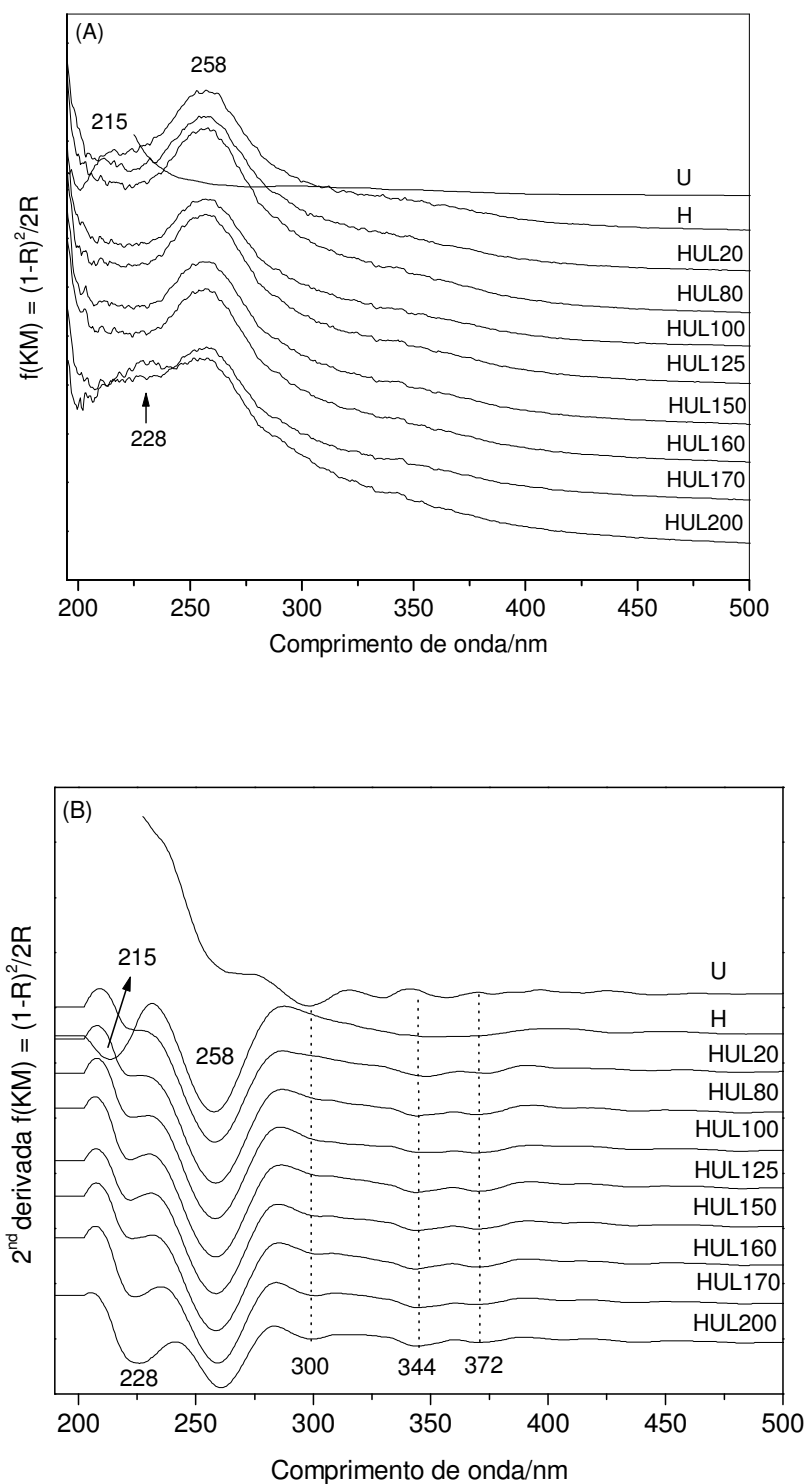
A uréia pura tem bandas  $\nu$  C=O (LETAIEF, et al., 2006) e  $\delta_s\text{NH}_2$  e  $\delta_{as}\text{NH}_2$  (DRAKOPOULOU, et al., 2007), que estão deslocadas de 1682, 1626, 1602 e 1465  $\text{cm}^{-1}$  para 1676, 1624, 1591 e 1476  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, na uréia intercalada na haloisita, demonstrando que esses grupos funcionais, -C=O e -NH<sub>2</sub> também estão participando das ligações com a matriz da haloisita, sendo fixados a matriz da haloisita pelo aquecimento (FUKAMACHI, et al., 2007). As outras bandas observadas na haloisita, não apresentam alterações significativas, já que a maioria é atribuída às vibrações do retículo cristalino da matriz.

Observa-se, que acima de 100 °C, a presença de uma nova banda de absorção, provavelmente associada à formação de biureto ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ), começar a surgir em 1400  $\text{cm}^{-1}$  a qual não é degradada até 200 °C. A literatura relata que o biureto começa a aparecer a 160 °C em reações abertas (SCHABER, et al., 2004). Acima de 125 °C observa-se o surgimento de uma pequena banda em 2160  $\text{cm}^{-1}$ , que se divide em duas bandas em 170 °C (2223 e 2167  $\text{cm}^{-1}$ ) e em três bandas à 200 °C (2261, 2234 e 2167  $\text{cm}^{-1}$ ). As três novas bandas podem ser atribuídas ao ácido ciânico (HNCO) e /ou seus sais ( $\text{NH}_4\text{NCO}$  e  $\text{H}_3\text{ONCO}$ ) (SCHABER, et al., 2004). O material é mantido no interior das lamelas da haloisita intercalada com uréia, mesmo após o tratamento térmico de 200 °C, ao contrário do que foi observado no processo de intercalação da uréia em caulinita (FUKAMACHI, et al., 2007).

A Figura 51A apresenta os espectros DRUV-VIS das amostras de haloisita (H), intercalada com 20 % de uréia (HUL20), e a amostra intercalada aquecida de 80 °C a 200 °C. Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão Kubelka-Munk definida por  $f(KM) = (1 - R)^2 / 2R = k/s$  (SHERMAN e WAIT, 1985) em que R é a reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é a coeficiente de dispersão. Assumindo que o coeficiente de dispersão varia apenas ligeiramente em função do comprimento de onda sobre o “leque” de interesse, as regiões da função de remissão e as regiões de absorção do espectro devem ser idênticas (Figura 51).

A Figura 51B apresenta a segunda derivada de modo de remissão da função Kubelka-Munk, que apresenta uma melhor resolução dos espectros absorção de DRUV-VIS. A segunda derivada do modo absorção dos espectros das amostras apresentaram ausência absorções muito fracas abaixo de 375 nm, o que sugere que a grande maioria dos sítios de ferro são isolados. O máximo de absorção no espectro de reflectância corresponde ao mínimo no espectro de segunda derivada. Maiores níveis energéticos, observam-se abaixo de 270 nm, sendo atribuídas transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) com transições do tipo  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  (SHERMAN e WAIT, 1985). As amostras de haloisita apresentaram duas destas bandas de absorção, uma mais enérgica de 215 nm e outra em 258 nm, conforme pode ser visto no espectro de segunda derivada de DRUV (Figura 51B).

Após a reação de intercalação de uréia, a banda de 215 nm é deslocada para 228 nm, provavelmente devido à saturação eletrônica do oxigênio do grupo hidróxido, em resposta a ligações de hidrogênio do grupo carbonila da uréia com o hidrogênio do hidróxido que está coordenado ao íon  $Fe^{3+}$ .



**Figura 51.** Espectros de DRUV-VIS da uréia (U), haloisita (H), haloisita intercalada com uréia (HU%) e haloisita intercalada com uréia, lavada com álcool isopropílico (HUL%).

Baseado nestes resultados de DRUV-VIS, concluímos que a estrutura da haloisita contém pelo menos dois tipos de sítios de  $Fe^{3+}$ . As bandas de absorção em comprimentos de onda acima 300 nm foram atribuídas a bandas da estrutura de uréia, sendo que o



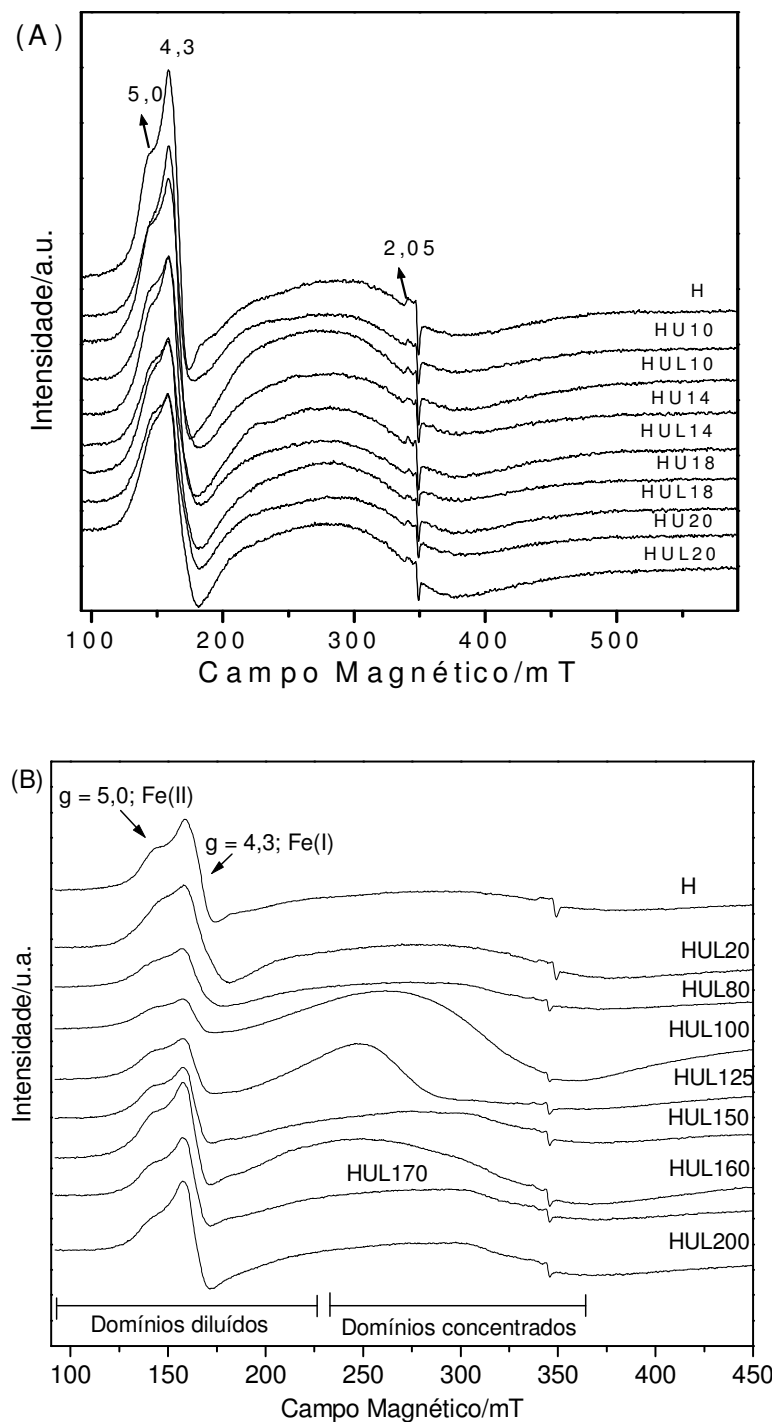
deslocamento para o vermelho é resultado da interação da uréia com a estrutura interna da haloisita. A banda em 300 nm também foi atribuída a transição do tipo  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  ( ${}^4P$ ) e as bandas de absorção em 344, 372 e 406 nm a transições do tipo  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  ( ${}^4D$ ), as quais são devidas a transições de campo ligante de íons  $Fe^{3+}$  devidas as interações magnéticas que ocorrem entre os íons ferro (ver espectros de EPR na Figura 52) (SHERMAN e WAIT, 1985; FUKAMACHI, et al., 2007).

As transições d-d nesses sistemas são facilitadas pelas interações magnéticas entre íons de ferro trivalentes vizinhos em domínios concentrados ( $g \sim 2,05$ ), como observado por EPR, na Figura 52A. Nos espectros da Figura 52A são evidentes a linha em  $g = 4,3$  para os sítios  $Fe_{(I)}$  e em  $g = 5,0$  para os sítios  $Fe_{(II)}$ . As intensidades relativas das linhas em  $g = 5,0$  (ombro sobre a linha de  $g = 4,3$ ) aumenta, com relação a linha em  $g = 4,3$ , a partir da haloisita pura, ou intercalada, com o aquecimento das amostras intercaladas, indicando um aumento relativo dos centros mais simétricos,  $Fe_{(II)}$ , de íons  $Fe^{3+}$ . Este comportamento é o oposto ao verificado com as amostras de caulinita intercaladas com uréia (FUCHAMAKI et al, 2007).

Os espectros de EPR de todas as amostras apresentam dois tipos de domínios de íons  $Fe^{3+}$ . O primeiro, chamado de domínio diluído, está localizado no início do espectro do campo magnético até cerca de 230 mT (Figura 52), sendo atribuído a íons  $Fe^{3+}$  isolados que ocupam a posição dos sítios de íons  $Al^{3+}$  na estrutura da haloisita.

Dois centro de  $Fe^{3+}$  são localizados na região de domínios diluídos,  $Fe_{(II)}$  ( $g = 5,0$ ) e  $Fe_{(I)}$  ( $g = 4,3$ ), os quais apresentam diferentes distorções (LOMBARDI, et al., 2006). O centros de  $Fe_{(II)}$  correspondem aos sítios de coordenação mais simétrica da estrutura da haloisita e os centros de  $Fe_{(I)}$  aos sítios de coordenação de menor simetria. Todos os espectros apresentam uma linha larga na banda de absorção na região de maior energia magnética, que corresponde a linhas sobrepostas de acoplamento spin-spin (interação

bipolar), proporcional a  $r^{-3}$ , onde  $r$  é a distância entre dois dipolos magnéticos que interagem entre si (GUIMARÃES, et al., 2001).



**Figura 52.** Espectros EPR obtidos em um campo magnético de 500 mT, para as amostras de haloisita e haloisita intercaladas com uréia, lavada com álcool isopropílico (A) e aquecido de 80 a 200 ° C (B).

A linha larga indica a presença de interações magnéticas do tipo dipolo-dipolo entre os centros de  $\text{Fe}^{3+}$  e se referem aos centros de domínio concentrado. As amostras também apresentam outras linhas paramagnéticas na região do espectro em torno de 350 mT, sugerindo a exposição a uma fonte natural de radiação durante a formação destes minerais, possivelmente radiação de urânio e/ou tório de fissão nuclear (LOMBARDI, et al., 2006). Os espectros da Figura 52 mostram claramente a linha com o fator-g,  $g = 4.3$ , para os centros de  $\text{Fe}_{(\text{I})}$ , menos simétricos, bem como a linha em  $g = 5.0$ , correspondente aos centros de  $\text{Fe}_{(\text{II})}$ , mais simétricos. Intercalação de uréia em estruturas de haloisita aumentam a intensidade de sinal dos centros  $\text{Fe}_{(\text{II})}$  em relação aos centros de  $\text{Fe}_{(\text{I})}$ , ao contrário do que foi observado na intercalação de uréia em caulinita (FUKAMACHI, et al., 2007). Com o aumento da temperatura de aquecimento das amostras, o centro de  $\text{Fe}_{(\text{I})}$  se torna novamente relativamente mais intenso do que o centro de  $\text{Fe}_{(\text{II})}$ , mas mantém-se diferente do espectro original. Este resultado coincide com as mudanças observadas nas bandas de radiação UV-TCLM acima discutido, onde a transição de 215 nm corresponde ao sítio mais simétrico de  $\text{Fe}^{3+}$ , em domínio diluído, da estrutura de haloisita e também com o aumento da ordem estrutural da haloisita, conforme observados nos dados de XRD.

Como o aumento da temperatura de aquecimento, principalmente das amostras de HUL100 e HUL125, as linhas largas de EPR em região de domínio concentrado sofreram modificações. No caso das amostras HUL100 e HUL125, isto resultou em um espectro EPR característica de materiais ferromagnéticos. É provável que esse caráter ferromagnético seja causado por uma redução parcial de íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  durante a decomposição da uréia, produzindo uma atmosfera redutora. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  geralmente não produzem nenhum sinal de EPR, mas a presença desses íons pode influenciar o sinal dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (JITIANU, et al., 2002).

Estes resultados revelaram que várias mudanças começam a ocorrer na temperatura de 125 °C e ainda por espectroscopia EPR foram detectadas alterações na região de

domínios concentrados, enquanto que por espectroscopia de DRUV-VIS a banda em 228 nm se tornou evidente e ainda, por espectroscopia de FTIR as bandas em 1400 e 2160  $\text{cm}^{-1}$  surgiram em resposta à formação de produtos da decomposição da uréia (SCHABER, et al., 2004). Sugerimos que a reação redox que oxida a uréia ao produto e reduz as estruturas de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  começa a ocorrer na temperatura de 125 °C. A diminuição do sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios diluídos em  $g \sim 5,0$  confirma os resultados observados por DRUV-VIS, indicando diminuição dos sítios de complexação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  mais simétricos que tendem a conformação axial e em  $g \sim 4,3$  aumento do sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  rômboico assimétrico, quando a temperatura passa de 80 para 200 °C (Figura 52B).

A partir dos parâmetros de EPR (Tabela 8) observa-se que o aquecimento da haloisita intercalada com uréia provoca decréscimo nos valores de largura de sinal ( $\Delta H$ ) a partir de 170 °C o que pode estar associada à termodecomposição de estruturas associadas a uréia, o que é observado por FTIR (Figura 50B) e TGA/DTA (Figura 48), que se inicia em 125 °C, ou ao reordenamento da estrutura da haloisita, o que é verificado por XRD (Figura 49).

**Tabela 8**

Parâmetros de EPR para a haloisita a 25 °C (H), haloisita intercalada com 20 % de uréia lavada com álcool isopropílico a 25 °C (HUL20) e HUL20 (haloisita intercalada com 20 % de uréia lavada com álcool isopropílico a 25 °C) seguida de aquecimento térmico

Amostra	Spins/g	g-fator	$\Delta H$ (mT)
H	$2,3809 \times 10^{15}$	2,0076	0,18
HUL20%	$2,6963 \times 10^{15}$	2,0076	0,19
HUL80	$2,7025 \times 10^{15}$	2,0075	0,18
HUL125	$2,4524 \times 10^{15}$	2,0074	0,18
HUL150	$3,0883 \times 10^{15}$	2,0076	0,18
HUL160	$2,8474 \times 10^{15}$	2,0074	0,19
HUL170	$3,2486 \times 10^{15}$	2,0072	0,17
HUL200	$4,0728 \times 10^{15}$	2,0066	0,15

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sobre a torta de mamona permitiu verificar por FTIR a presença de bandas de absorção provenientes de vibrações de grupos funcionais presentes na celulose, lignina, óleo residual do processo de extração, proteína e quinonas (que contribuem em processos de respiração celular em plantas). Já por EPR, observou-se que a presença de radicais livres contribui na biodisponibilização da torta de mamona uma vez que quanto maior o número de radicais livres maior o número de elétrons desemparelhados capazes de catalisar a interação com outros átomos ou grupos de átomos da matéria orgânica e de micro-organismos presentes no solo.

Os testes de lixiviação do fertilizante de liberação lenta de potássio demonstraram que a liberação gradativa de  $K^+$  foi atingida após 80 horas de lixiviação, observando-se que aproximadamente 92% da massa de potássio contida na formulação do fertilizante não foi liberada mesmo após 290 horas, sugerindo que sua disponibilização irá ocorrer pela ação dos micro-organismos do solo na mineralização das estruturas orgânicas. Enquanto que para o fertilizante AGT<sub>KC</sub> os testes de lixiviação demonstraram que a liberação de íons  $K^+$  atingiu o equilíbrio após 158 horas e que mesmo após 543 horas de lixiviação aproximadamente 88 % da massa de potássio contida na formulação do fertilizante não foi liberada.

Os estudos por FTIR permitiram observar que bandas de absorção características de lignina e proteínas, de quinonas e semi-quinonas e bandas de absorção de celulose e proteínas desaparecem completamente após processo de carbonização.

Assim, o desenvolvimento de condicionadores de solo a partir de uma matriz pirolisada parcialmente, no caso deste trabalho a partir da torta de mamona, é capaz de disponibilizar gradativamente espécies de interesse para a agricultura. Sendo que adubos ou fertilizantes com nitrogênio, fósforo e potássio equivalem à venda de aproximadamente 91 % de todo o fertilizante NPK produzido no Brasil, cabendo destacar que não há registros de venda e/ou produção de fertilizante de liberação lenta de potássio nem a partir de matrizes que passaram ou não por processos de pirólise parcial. Desta forma, este novo material desenvolvido pode ser utilizado como uma nova proposta de fertilizante de potássio.

Já a funcionalização eletroquímica da torta de mamona pirolisada, utilizando sulfato férrico e nitrato férrico, propõe contribuir na disponibilização de nitrogênio e enxofre para as plantas. Foi demonstrado por EPR e FTIR formação de complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  no cátodo e no ânodo sugerindo que o fluxo de cargas elétricas faz com que ocorra transferência eletrônica dos íons ferro da solução para os eletrodos. Essa transferência do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  para o polo negativo (cátodo) já seria esperado, podendo ainda ligar-se ao íon sulfato, justificando a formação de complexo de ferro com o sulfato em simetria  $C_{2v}$  também neste polo. Quanto à presença do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  no polo positivo (ânodo) pode-se propor que o cátion esteja ligado ao ânion sulfato, havendo também a formação de complexo de ferro neste polo. Isso mais uma vez é interessante em termos agronômicos pela interação que poderá ocorrer entre a área cultivável e o condicionador de solo desenvolvido, o qual permitirá disponibilização de enxofre no solo bem como contribuir no aumento do grau de humificação de áreas agricultáveis.

Na última etapa deste trabalho foi desenvolvido fertilizante de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em caulinita revestida com as resinas uréia-aldeído cinâmico e uréia-formaldeído e também a intercalação de uréia em haloisita. Foi escolhida a uréia porque esta é o fertilizante de nitrogênio solúvel mais utilizado na

agricultura e que está sujeita as perdas por lixiviação de mais de 50 % do que se adiciona aos solos. A proposta de intercalação da uréia em caulinita propões reduzir ainda mais a liberação do nitrogênio da uréia a partir da proteção do fertilizante com resinas. Isso porque na tecnologia corrente a uréia, quando adicionada pura no solo, é rapidamente degradada pela ação da chuva, da umidade e dos micro-organismos presentes no solo.

Ao ser aquecida a uréia intercalada em haloisita várias mudanças começam a ocorrer na temperatura de 125 °C devidas à formação de produtos da decomposição da uréia (SCHABER, et al., 2004). Sugerimos que a reação redox que oxida a uréia ao produto e reduz as estruturas de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  começa a ocorrer na temperatura de 125 °C. A diminuição do sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios diluídos em g ~ 5,0 confirma os resultados observados por DRUV-VIS, indicando diminuição dos sítios de complexação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  mais simétricos que tendem a conformação axial e em g ~ 4,3 aumento do sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  rômboico assimétrico, quando a temperatura passa de 80 para 200 °C. Ainda observa-se que o aquecimento da haloisita intercalada com uréia provoca decréscimo nos valores de largura de sinal ( $\Delta H$ ) a partir de 170 °C o que pode estar associada à termodecomposição de estruturas associadas a uréia, o que é observado por FTIR e TGA/DTA, que se inicia em 125 °C, ou ao reordenamento da estrutura da haloisita, o que é verificado por XRD.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMO, P.; VIOLANTE, P.; WILSON, M.J. **Tubular and Spheroidal Halloysite in Pyroclastic Deposits in the Area of the Roccamonfina Volcano (Southern Italy).** *Geoderma* **2001**, 99, 295-316.
- ADEGBIDI, H.G.; BRIGGS, R.D.; VOLK, T.A.; WHITE, E.H. ABRAHAMSON, L.P. **Effect of organic amendments and slow-release nitrogen fertilizer on willow biomass production and soil chemical characteristics.** *Biomass Bioenerg.* **2003**, 25, 389-398.
- ALCARDE, J.C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S.; VELOSO, C.A.; FABRÍCIO, A.C.; VIEGAS, I.J.M. **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos.** *Sci. Agr. Piracicaba* **1992**, 49(1), 137-144.
- ALLARD, T.; MENGUY, N.; SALOMON, J.; CALLIGARO, T.; WEBER, T.; CALAS, G.; BENEDETTI, M.F. **Revealing Forms of Iron in River-Borne Material from Major Tropical Rivers of the Amazon Basin (Brazil)** *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68 (14), 3079-3094.
- ARIZAGA, G. G. C. ; MANGRICH, A. S. ; GARDOLINSKI, J. E. F. C. ; WYPYCH, F. . **Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al layered double hydroxide with dicarboxylic acids.** *J. Colloid Interf. Sci.* **2008a**, 320, 168-176.
- ARIZAGA, G. G. C. ; MANGRICH, A. S. ; WYPYCH, F. **Cu<sup>+2</sup> ions as a paramagnetic probe to study the grafting process of layered double hydroxides and hydroxide salts with nitrate and carboxylate anions.** *J. Colloid Interf. Sci.* **2008b**, 320, 238-244.
- ARTZ, R.R.E.; CHAPMAN, S.J.; ROBERTSON, A.H.J.; POTTS, J.M.; DÉFARGE, F.L.; GOGO, S.; COMONT, L.; DISNAR, J.R.; FRANCEZ, A.J. **FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands.** *Soil Biol. Biochem.* **2008**, 40, 515-527.
- ASSMANN, V. **Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol bruto, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras.** Curitiba, **2009**. *Dissertação de mestrado (Defendida em 24/09/2009).*



- ATKINS, P.W. **Moléculas**. Tradução: Paulo Sérgio Santos e Ferando Galembeck. *Edusp* **2002**.
- BALAN, E.; SAITTA, A.M.; MAURI, F.; CALAS, G. **First-Principles Modeling of the Infrared Spectrum of Kaolinite**. *Am. Mineral.* **2001**, 86, 1321-1330.
- BANSIWAL, A.K.; RAYALU, D.S.; LABHASETWAR, N.K.; JUWARKAR, A.A.; DEVOTTA, S. **Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus**. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 4773-4779.
- BLOH, W.; BOUNAMA, C.; EISENACK, K.; KNOFF, B.; WALKENHORST, O. **Estimating the biogenic enhancement factor of weathering using an inverse viability method**. *Ecol. Model.* **2008**, 216, 245-251.
- BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. Rios de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.
- BREYMEYER, A.; DEGORSKI, M.; REED, D. Decomposition of pine-litter organic matter and chemical properties of upper soil layer: transect studies. *Environ. Poll.* **1997**, 98, 361-367.
- CHOROVER, J.; AMISTADI, M.K. **Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces**. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2001**, 65(1), 95-109.
- COCOZZA, C.; D'ORAZIO, V.; MIANO, T.M.; SHOTYK, W. **Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties**. *Organ. Geochem.* **2003**, 34, 49-60.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. *WILEY-VCH*, **2003**, Weinheim, Alemanha.
- COUTINHO, E.L.M.; NATALE, W.; SOUZA, E.C.A. de. **Adubos e corretivos: aspectos articulares na olericultura**. In: FERREIRA, M.E.; CASTELLANE, P.D.; CRUZ, M.C.P. *Nutrição e adubação de hortaliças*. Editora KP Patafos **1993**, 85-140.
- DAVI, J.J.S.; LOPES, M.C.; PAZUCH, D.; GRABOWSKI, M.M.S.; PRIMO, M.A.; RIBEIRO, K.S. **Influência de doses de nitrogênio de liberação lenta no sulco de plantio na cultura de alho (*Allium sativum* L.) cultivar Roxo Pérola de Caçador**. In: XIV Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005, Guarapuava. XIV Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005.
- DETELLIER, C. LETAIEF, S.; ELBOKL, T.A.; **Reactivity of Ionic Liquids With Kaolinite: Melt Intersalation of Ethyl Pyridinium Chloride in an Urea-Kaolinite Pre-Intercalate**. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 302, 254-258.
- DICK, D.P.; MANGRICH, A.S.; MENEZES, S.M.C.; PEREIRA, B.F. **Chemical and Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks**. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13 (2), 177-182.

- DIXON, R.K.; WINJUN, J.K.; SROEDER, P.E. **Conservation and sequestration of carbon. The potential of forest and agroforest management practices.** New York: Global Environmental Change, **1993**.
- DRAKOPOULOU, L.; PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C.; TERZIS, A.; PERLEPES, S.P.; ZOUPA, E.M.; PAPAEFSTATHIOU, G.S. **Synthesis, X-Ray Structure, and Characterization of a Complex Containing the Hexakis(urea)cobalt(II) Cation and Lattice Urea Molecules.** *Bioinorg. Chem. Appl.* **2007**, ID 51567.
- FROST, R.L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J.T. **Vibrational Spectroscopy of Formamide – Intercalated Kaolinites.** *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1191-1204.
- FUKAMACHI, C.R.B. **Fertilizantes de liberação de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim.** Curitiba, **2007a.** (*Tese de Doutorado, Defendida em 21/06/2007*).
- FUKAMACHI, C.R.B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Use Of  $Fe^{3+}$  Ion Probe To Study The Stability Of Urea-Intercalated Kaolinite By Electron Paramagnetic Resonance.** *J. Colloid Interface Sci.* **2007b**, 313, 537-541.
- FUKUSHIMA, R.S.; GARIPPO, G.; HABITANTE, A.M.Q.B.; LACERDA, R.S. **Extração da lignina e emprego da mesma em curvas de calibração para a mensuração da lignina em produtos vegetais.** *Rev. Bras. Zootec* **2000**, 29(5), 1302-1311.
- GARDOLINSKI, J.E.; WYPYCH, F. CANTÃO, M.P. **Esfoliação e Hidratação de Caulinita após Intercalação com Ureia.** *Quím. Nova* **2001**, 24 (6), 761-767.
- GLASER, B., LEHMANN, J. AND ZECH, W. **Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review.** *Biol. Fert. Soils* **2002**, 35, 219-230.
- GOLLEY, F. B.; MCGINNIS, J.; CLEMENTS, R. G.; CHILD, G. I.; DUEVER, M. J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida.** Tradução: Eurípedes Malavolta. São Paulo: EDUSP, **1978**.
- GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLDI, C. **Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita.** *Cerâmica* **2006**, 52, 200-206.
- GUIMARÃES, E.; MANGRICH, A.S.; MACHADO, V.G.; TRAGHETTA, D.G.; LOBO, M.A. **Criterious Preparation and Characterization of Earthworm-composts in View of Animal Waste Recycling. Part II. A Synergistic Utilization of EPR and  $^1H$  NMR Spectroscopies on the Characterization of Humic Acids from Vermicomposts.** *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12(6), 734-741.
- HOWE, K.J.; ISHIDA, K.P.; CLARK, M.M. **Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters.** *Desalination* **2002**, 147, 251-255.

HORVATH, E.; FROST, R.L.; MAKÓ, E.; KRISTOF, J.; CSEH, T. **Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite.** *Thermochim. Acta* **2003**, 404, 227-234.

IBI. International Biochar Initiative. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/>. Acessado em abril de 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Anuário Estatístico do Brasil, 2000. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria>; [http://www.ibge.gov.br/series\\_estatisticas/pdfs/definicoes\\_economicas.pdf](http://www.ibge.gov.br/series_estatisticas/pdfs/definicoes_economicas.pdf) e [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2005/tabela\\_produtos\\_2005.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2005/tabela_produtos_2005.pdf). Acessado em setembro de 2009.

JACOBS, D.F.; SALIFU, K.F.; SEIFERT, J.R. **Growth and nutritional response of hardwood seedlings to controlled-release fertilization at outplanting.** *Forest Ecol. Manag.* **2005**, 214, 28-39.

JERMANN, D.; PRONKA, W.; KÄGI, R.; HALBEISEN, M.; BOLLER, M. **Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms.** *Water Res.* **2008**, 42, 3870-3878.

JITIANU, A.; CRISAN, M.; MEGHEA, A.; RAU, I.; ZAHARESCU, M.J. **Influence Of The Silica Based Matrix On The Formation of Iron Oxide Nanoparticles in The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System, Obtained By Sol-Gel Method.** *Mater. Chem.* **2002**, 12, 1401-1407.

JONES, C.C.; CHUGHTAI, A.R.; MURUGAVERL, B.; SMITH, D.M. **Effects of Air/Fuel Combustion Ratio on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Carbonaceous Soot from Selected Fuels.** *Carbon* **2004**, 42, 2471-2484.

JORDAN, C. F. **Nutrient cycling in tropical Forest ecosystems.** New York: John Wiley, **1985**.

JOUSSEIN, E., PETIT, S., DELVAUX, B., **Behavior of halloysite clay under formamide treatment.** *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35, 17-24

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. **Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by <sup>13</sup>C-NMR and DRIFT spectroscopy.** *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, 48, 301-310.

KAWAGUCHI, M.; KURODA, S.; MURAMATSU, Y. **Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC<sub>6</sub>N.** *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 1171-1178.

KIZIL, R.; IRUDAYARA, J.; SEETHARAMAN, K. **Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy.** *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 3912-3918.

KUBELKA, P. e MUNK, F. **An Article on Optics of Paint Layes.** 1931. Disponível em: <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>.

- KUBICKI, J.D.; ITOH, M.J.; SCHROETER, L.M.; APITZ, S.E. **Bonding Mechanisms of Salicylic Acid Adsorbed onto Illite Clay: An ATR-FTIR and Molecular Orbital Study.** *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1151-1156.
- LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal. Rima artes e textos.** São Carlos: 2000.
- LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. **Bio-Char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – a Review.** *Miti. Adapt. Strateg. Global Chang.* **2006**, *11*, 403-427.
- LEPSCH, I.F. **Formação e Conservação dos Solos.** São Paulo: Oficina de Textos, **2002**.
- LETAIEF, S.; ELBOKL, T.A.; DETELLIER, C. **Reactivity of Ionic Liquids With Kaolinite: Melt Intersalation of Ethyl Pyridinium Chloride in an Urea-Kaolinite Pre-Intercalate.** *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *302*, 254-258.
- LI, C.; CAO, C.B.; ZHUA, H.S.; LV, Q.; ZHANG, J.T.; XIANG, X. **Electrodeposition route to prepare graphite-like carbon nitride.** *Mater. Sci. Eng.B* **2004**, *106*, 308–312.
- LIANG, R.; LIU M. **Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer,** *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 1392-1398.
- LOMBARDI, K. C. ; MANGRICH, A. S. ; WYPYCH, F. ; RODRIGUES FILHO, U. P. ; GUIMARÃES, J. L. ; SCHREINER, W. H . **Sequestered Carbon on clay mineral probed by Electron Paramagnetic Resonance and X-ray Photoelectron Spectroscopy.** *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *295(1)*, 135-140.
- LOMBARDI, K.C.; GUIMARÃES, J.L.; MANGRICH, A.S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W.H.; WYPYCH, F. **Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region.** *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13* (2), 270-275.
- LONG, X.; SUN, M.; YUAN, C.; XIAO, W.; CAI, K. **Early Paleozoic sedimentary record of the Chinese Altai: Implications for its tectonic evolution.** *Sediment. Geol.* **2008**, *208*, 88–100.
- LOVATELLI, C. **Situação do biodiesel no mundo.** Anais do Seminário Biodiesel. Associação Brasileira de Engenharia Automotiva **2001**.
- MACHADO, G.S.; CASTRO, K.A.D.F.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. **Immobilization of Metalloporphyrins Into Nanotubes of Natural Halloysite Toward Selective Catalysts for Oxidation Reactions.** *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *283*, 99–107.
- MAIA, C. M. B. F. ; PICCOLO A ; MANGRICH, A. S. **Molecular size distribution of compost-derived humates as a function of concentration and different counterions.** *Chemosphere* (Oxford) **2008**, *73*, 1162-1166.
- MALAVOLTA, E. **ABC da adubação.** Piracicaba: Editora Agronômica ‘Ceres’, Ltda **1979**, 4. ed.

- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Editora Agronômica 'Ceres', Ltda. **2006**.
- MANGRICH, A. S. ; GIANNONI, R. A ; LOMBARDI, K. C. ; PEREIRA, B. F. ; OLENDZKI, R. N. ; GUIMARÃES, E. ; BUDZIAK, C. R. ; NOVOTNY, E. H. ; ANJOS, A. ; SILVA, F. A. ; SANTOS, J. C. P. ; VALLE, T. Do ; VUGMAN, N. V. **Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine**. *Met. Mater.Process.* **2005**, *17*, 243-248.
- MANGRICH, A. S. ; VUGMAN, N. V. **Bonding Parameters Of Vanadyl Ion In Humic Acid From The Jucu River Estuarine Region, Brazil**. *Sci.Total Environ.* **1988**, *75*, 235-241.
- MANGRICH, A.S.; GIANNONI, R.A.; LOMBARDI, K.C.; PEREIRA, B.F.; OLENDZKI, R.N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C.R.; NOVOTNY, E.H.; ANJOS, A. dos; SILVA, F.A.; SANTOS, J.C.P dos; VALLE, T. Do; VUGMAN, N.V. **Clay Minerals From Two Tropical Soils and their Interaction with the Herbicide Atrazine**. *Met. Mater. Process.* **2005**, *17* (34), 243-248.
- MANGRICH, A.S.; LERMEN, A.W.; SANTOS, E.J.; GOMES, R.C.; COELHO, R.R.R.; LINHARES, L.F.; SENESI, N. **Electron Paramagnetic Resonance and Ultraviolet Visible Spectroscopic Evidence for Copper Porphyrin in Actinomycete Melanins**. *Biol. Fertil. Soils* **1998**, *26*, 341-345.
- MANGRICH, A.S.; TESSARO, L.C.; DOS ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J.F. **A Slow-Release K<sup>+</sup> Fertilizer From residues of the Brazilian Oil-Shale Industry: Synthesis of Kalsilite-Type Structures**. *Environ. Geol.* **2001**, *40*, 1030-1036.
- MARTÍNEZ, V.M.; ARBELOA, F.L.; PRIETO, J.B.; LÓPEZ, T.A.; ARBELOA, I.L. **Characterization of Supported Solid Thin Films of Laponite Clay. Intercalation of Rhodamine 6G Laser Dye**. *Langmuir* **2004**, *20*, 5709-5717.
- MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. **Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence**. *Geoderma, Amsterdam*, **1998**, *81*, 305-311.
- Martins, E.S.; Oliveira, C.G.; Resende, A.V.; Matos, M.S.F. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. Ed, **2008**. Capítulo 9. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/09-agrominerais-rochas-silicaticas.pdf>. Acessado em setembro de 2009.
- MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; MASCHIO, P.A.; RIBEIRO, A.N.; LIMA, V.C. **Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro**. *R. Bras. Ci. Solo* **2004**, *28*, 219-231.
- MERCÊ, A.L.R.; GREBOGE, C.; MENDES, G.; MANGRICH, A.S. **Molybdenum (VI) Binded to Humic and Nitrohumic Acid Models in Aqueous Solutions. Phthalic, 3- and 4-Nitrophthalic Acids, Catechol and 4-Nitrocatechol, Part 1**. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (1), 37-45.

- MONTEIRO, F.A. WERNER, J.C. **Reciclagem de nutrientes nas pastagens**. In: Simpósio sobre o manejo da pastagem, 14, 1997. Anais de Piracicaba: Fundação de Estudos Agrários “Luis de Queiroz”, **1997**, 55-84.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLA **2006**, 2. ed.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLA, **2002**.
- MORRISON, R. e BOYD, R. **Química orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian **1973**, 7ª Edição.
- NAKAGAKI, S.; MANGRICH, A.S.; WYPYCH, F. **A Cationic Iron (III) Porphyrin Encapsulated Between the Layered Structure of MOS<sub>2</sub>. A New Approach to the Synthesis of Fe-Mo-S System**. *Inorg. Chim. Acta I* **1997**, 254 (2), 213-217.
- NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. *John Wiley e Sons* **1970**, Second Edition.
- NAYAK, P.S. e SINGH, B.K. **Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR**. *Bull. Mater. Sci.* **2007**, 30 (3), 235–238.
- NETO, L.M.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D.G. **Fracionamento físico da matéria orgânica do solo e caracterização por espectroscopia de EPR**. *Comunicado Técnico – EMBRAPA*, **1996**, 10, 1-7.
- NOVOTNY, E. H. ; BLUM, W. E. H. ; GERZABEK, M. H. ; MANGRICH, A. S. **Soil Management System Effects on Size Fractionated Humic Substances**. *Geoderma* **1999**, 92, 87-109.
- NOVOTNY, E.H.; DE AZEVEDO, E.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V. DE M.; HAYES, M.H.B. **Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils**. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 400-405.
- NOVOTNY, E.H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; NETO, L.M. **Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids**. *Org. Geochem.* **2006**, 37, 1562-1572.
- NOVOTNY, E.H.; NETO, L.M. **Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat húmus**. *Geoderma* **2002**, 106, 305-317.
- NOVOTNY, E.H. 2008. Biochar. *Revista Opiniões*. jun-ago **2008**. p. 45. (disponível em: 28/07/2008 <http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=251>).
- NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; DE AZEVEDO, E.R.; DE SOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. **Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment**. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20(6), 1003-1010.

- ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara, **1986**.
- PATIL, P.; DE ABREU, Y.; BOTTE, G.G. **Electrooxidation of Coal Slurries on Different Electrode Materials**. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 368–377.
- PESSENDA, L.C.R., GOUVEIA, S.E.M., ARAVENA, R. **Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with  $^{14}\text{C}$  ages of fossil charcoal**. *Radiocarbon*, **2001**, *43*, 595-601.
- POPP, J.H. **Geologia Geral**. Rio de Janeiro: LTC Ed., **1984**.
- PRESS, F.; SIEVER, R. **Understanding Earth**. 2<sup>a</sup> ed. New York: W. H. Freeman Company, **1998**.
- RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba – São Paulo: Ceres, Patafos, **1991**.
- REICHARDT, K.; TIMM, L.C. **Solo, planta e atmosfera: Conceitos, processos e aplicações**. Barueri – São Paulo: Editora Manole, **2004**.
- ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. **Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina**. *Quím. Nova*. **2000**, *23*(4), 472-476.
- ROSOLEM, C.A.; SANTOS, F.P.; FOLONI, J.S.S.; CALONEGO, J.C. **Potássio no solo em consequência da adubação sobre a palha de milho e chuva simulada**. *Pesq. Agropec. Bras.* **2006**, *41*(6), 1033-1040.
- ROSSEL, R.A.V.; WALVOORT, T.D.J.J.; MCBRATNEYA, A.B.; JANIKC, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. **Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties**. *Geoderma* **2006**, *131*, 59–75.
- RUAU, O.; LANDAIS, P.; GARDETTE, J.L. **Quantitative analysis of powdered organic matter by transmission infrared microspectroscopy using a diamond-window compression cell**. *Fuel* **1997**, *76*(7), 64-653.
- SANCHES, S.M.; DE CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. **Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares**. *Eclética Quím.* **2007**, *32*(1), 49-56.
- SCHABER, P.M.; COLSON, J.; HIGGINS, S.; THIELEN, D.; ANSPACH, B.; BRAUER, J. **Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel**. *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 131-142.
- SCHMIDT, M.W.I., SKJEMSTAD, J.O., AND JAGER, C. **Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: Black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning**. *Global Biogeochem. Cy.* **2002**, *16*, 1123.
- SCHREINER, W.H.; LOMBARDI, K.C.; OLIVEIRA, A.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Paramagnetic Anisotropy of a Natural Kaolinite**

- and its Modification by Chemical Reduction.** *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *241*, 422-429.
- SCIVITTARO, W.B. e GOMES, A.S. **Inovações tecnológicas no manejo do nitrogênio para o arroz irrigado.** EMBRAPA, Documentos 170, versão on line ISSN 1806-9193, Dezembro, **2006**.
- SEBENIK, A. e OSREDKAR, U. **Investigation of Urea-cinnamaldehyde resin.** *Eur. Polym. J.* **1988**, *24* (9), 863-866.
- SEVERINO, L.S. **O que sabemos sobre a torta de mamona.** Embrapa Algodão Campina Grande PB **2004a**, *134*, 31p.
- SEVERINO, L.S.; COSTA, F.X.; BELTRÃO, N.E.M.; LUCENA, A.M.A.; GUIMARÃES, M.M.B. **Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana.** *Rev. Biol. Cie. Terra* **2004b**, *5* (1). Disponível em: <http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/pdf/esterco.pdf>. Acessado em setembro de 2009.
- SHERMAN, D.M. e WAIT, T.D. **Electronic Spectra of Fe<sup>3+</sup> Oxides and Oxide Hydroxides in the Near IR to Near UV.** *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 1262-1269.
- SILVERSTEIN, R.M. e BASSLER, G.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** *Wiley International Edition* **1968**, 2ª Edição.
- SWITZER, G.; NELSON, L. E. **Nutrient accumulation and cycling in loblolly pine (*Pinus taeda* L.).** *Plantation Ecosystems: the first twenty years.* *Soil Sci. Soc. Am. Proceed.* **1972**, *36*, 143-147.
- TARI, G.; BOBOS, I.; GOMES, C.S.F.; FERREIRA, J.M.F. **Modification of Surface Charge Properties during Kaolinite to Halloysite-7Å Transformation.** *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *210*, 360-366.
- VALÁSKOVÁ, M.; RIEDER, M.; MATEJKA, V.; CAPKOVÁ, P.; SLÍVA, A. **Exfoliation/Delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite-Urea Intercalates.** *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35*, 108-118.
- WATANABE, M.; TACHIKAWA, M.; OSAKA, T. **On the possibility of hydrogen intercalation of graphite-like carbon materials-electrochemical and molecular orbital studies.** *Electrochim. Acta* **1997**, *42*(17), 2707-2717.
- WATSON, R. T.; NOBLE, I.R.; BOLIN, B.; RAVINDRANATH, N.H.; VERARDO, D.J.; DOKKEN, D.J. **Land use, land-use change and forestry: a special report of the IPCC.** Cambridge: Cambridge University Press, **2000**.
- WU, L.; LIU, M. **Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention,** *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 240-247.



- WU, L.; LIU, M.; LIANG, R. **Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention.** *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 547-554.
- YAMADA, T.; ROBERTS, T.L. **Potássio na agricultura brasileira.** Editora KP Patafos **2005**.
- YORDANOV, N.D; LUBENOVA, S.; SOKOLOVA, S. **On the Possibility for Separate Determination of Pyrolyzed Products (Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in Aerosols by EPR Spectrometry.** *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 287-831.

**ANEXO I****Lista das disciplinas cursadas e seus respectivos conceitos**

<b>Disciplinas Cursadas</b>	<b>Créditos</b>	<b>Conceito</b>
Calibração Multivariada em Química Analítica	6	B
Química Orgânica Avançada	6	B
Seminários C	1	A
Métodos Espectroquímicos de Análise	6	C
Metodologia do Ensino de Química no Terceiro Grau	2	A
Química Inorgânica Avançada	4	A
Seminários D	2	A
A química inorgânica em fertilizantes de liberação lenta	4	A

Além das disciplinas listadas acima, obtive convalidação de 18 (dezoito) créditos correspondentes ao título de Mestre, concedida pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química em 16 de fevereiro de 2006.

## ANEXO II – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. NICOLINI, K. P. ; MARCHI, P. ; HIROTA, J. ; VARASSIN, I. G. ; MARQUES, F. A. ; MAIA, B. H. L. N. S. . **A química da polinização de *Passiflora edulis* por *Xylocopa frontalis***. In: *30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, 2007*. (Painel)
2. HIROTA, J.; VARASSIN, I.G.; MARQUES, F.A.; NICOLINI, K.P.; MARCHI, P.; BELINI, E. M. ; MAIA, B.N.S. **Voláteis das flores de três espécies de *Passiflora***. In: *Evinci, UFPR, Curitiba, PR, 2007*. (Painel e comunicação oral)
3. NICOLINI, K.P.; MANGRICH, A.S.; NOVOTNY, E.H.; BONAGAMBA, T.J.; DE SOUZA, A.A.; DE AZEVEDO, E.R.; WYPYCH, F. **Preparation and Characterization of Biodiesel Industry Waste Partially Carbonized Material in Order to Produce of Organic Soil Conditioner**. *14th IHSS Conference: Moscow to St. Petersburg, Russia, 2008*. (Painel e comunicação oral)
4. MANGRICH, A.S.; NICOLINI, K.P.; RACHINSKI, S.; MAKHOUL, M.C. **Industrialização do xisto. 2008**. (Programa de TV/Entrevista).
5. NICOLINI, K.P.; ARIZAGA, G.G.C.; NOVOTNY, E.H.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Fertilizante de liberação lenta de  $K^+$  a partir da torta de mamona gerada na produção de biodiesel**. *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2008*. (Painel)
6. NICOLINI, K.P.; NOVOTNY, E.H.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio a partir da intercalação de uréia em caulinita plastificados com resina uréia-aldeído cinâmico**. *XVI SBQ Sul, Blumenau, SC, 2008*. (Painel e comunicação oral)
7. NICOLINI, K.P.; MANGRICH, A.S.; NOVOTNY, E.H.; WYPYCH, F. **Soil Amendment and Slow Release Fertilizer Preparation from Castor Meal**. *2th Conference of the International Biochar Initiative, Newcastle, Inglaterra, 2008*. (Painel)
8. K.P. NICOLINI, C.R.B. FUKAMACHI, F. WYPYCH, A.S. MANGRICH. **Dehydrated Halloysite Intercalated Mechanochemically with Urea: Thermal Behavior and Structural Aspects**. *J. Coll. Interface Sci.* **2009**, 339(2), 474-479. doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.058.
9. NICOLINI, K.P.; MANGRICH, A.S.; WYPYCH, F.; LOMBARDI, K.C.; SCHREINER, W.H.; MAZZARO, I. **Evidence of weathering stages of phyllosilicates**

**from biotite/muscovite to kaolinite, probed by EPR spectroscopy.** *Mineral. Petrol.* **2009.** (Artigo aceito)

10. NICOLINI, K.P.; MANGRICH, A.S.; NOVOTNY, E.H.; WYPYCH, F. **Fertilizante orgânico de liberação lenta.** (Patente solicitada)

**ARTIGOS PUBLICADOS**

## Evidence of weathering stages of phyllosilicates from biotite/muscovite to kaolinite, probed by EPR spectroscopy

Keller P. Nicolini • Katia C. Lombardi •  
Wido H. Schreiner • Irineu Mazzaro •  
Fernando Wypych • Antonio S. Mangrich

Received: 19 February 2009 / Accepted: 3 July 2009  
© Springer-Verlag 2009

**Abstract** We report on a paramagnetic anisotropy study of three layered phyllosilicates. The mineral samples were characterized through X-ray powder diffraction (XRPD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electron paramagnetic resonance (EPR). Based on EPR measurements of samples oriented parallel or perpendicular to the magnetic field lines, we show how the substitutional iron is transformed from Fe(II) (biotite) into Fe(III) (muscovite and kaolinite) species and from axial Fe(III) coordination sites (muscovite) to rhombic (kaolinite) sites in response to weathering.

Journal of Colloid and Interface Science 338 (2009) 474–479



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



## Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects

Keller Paulo Nicolini<sup>a</sup>, Cristiane Regina Budziak Fukamachi<sup>b</sup>, Fernando Wypych<sup>c,\*</sup>,  
Antonio Salvio Mangrich<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Projetos e Processos Ambientais–LABPAM, DQ/UFPR, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba, PR, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Ciências, UNICENTRO, CP 21, CEP 84500-000, Irati, PR, Brazil

<sup>c</sup>Centro de Pesquisas em Química Aplicada–CEPESQ, DQ/UFPR, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba, PR, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 May 2009

Accepted 24 June 2009

Available online 28 June 2009

#### Keywords:

Urea

Halloysite

Mechanochemical intercalation

Heat treatment

### ABSTRACT

Urea has been intercalated mechanochemically into dehydrated halloysite and analyzed by X-ray powder diffraction (XRPD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance ultraviolet/visible spectroscopy (DRUV–VIS), thermal analysis (TGA/DTA), transmission electron microscopy (TEM), and electron paramagnetic resonance (EPR). The basal distance expands from 7.4 to 10.7 Å and the interaction of urea to adjacent layers of halloysite through hydrogen bonds increases the structural order of the matrix. After heat treatment in air at different temperatures, decomposition products begin to appear starting from 100 °C. Although the basal distance remains constant up to 160 °C and collapses to the original value at 200 °C, urea and the decomposition products are still present in the sample. Starting from 125 °C, urea decomposition products reduce halloysite structural Fe<sup>3+</sup> centers to Fe<sup>2+</sup>, as indicated by DRUV–VIS and EPR spectroscopy.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.